

Zur Interpretation der Bandenintensitäten in der
UV-Photoelektronenspektroskopie

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Walter Thiel

aus Treysa

Marburg/Lahn 1973

Zur Interpretation der Bandenintensitäten in der UV-Photoelektronenspektroskopie

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Walter Thiel

aus Treysa

Marburg/Lahn 1973



Von dem Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 9.7.1973

Tag der mündlichen Prüfung am 11.7.1973

Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Schweig

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Heinz Bäßler

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie	3
2.1. Methodischer Ansatz	3
2.2. Herleitung des Formalismus	8
2.3. Qualitative Konzepte	19
2.3.1. Überlappung zwischen Ausgangsorbital und ebener Welle	19
2.3.2. Impulsverteilung im Ausgangsorbital	20
2.3.3. Elektronendichteverteilung im Ausgangsorbital	21
2.4. Numerische Berechnungen	25
3. Experimenteller Teil	27
3.1. Apparative Bedingungen	27
3.2. Durchführung der Messungen	31
4. Ergebnisse	33
4.1. Winkelverteilung der Photoelektronen	33
4.2. Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Bandenintensitäten	35
5. Diskussion	42
5.1. Energieabhängigkeit der Photoionisierungsquerschnitte	42
5.2. Intensitätsunterschiede zwischen He I- und He II-Spektren	49
5.2.1. Einzentreneffekte	49
5.2.2. Zweizentreneffekte	57
5.2.3. π - und σ -Ionisierungen	60

5.3.	Bandenintensitäten als Zuordnungskriterium	62
5.4.	Grenzen und Weiterentwicklung der Methode	66
6.	Zusammenfassung	71
7.	Literaturverzeichnis	73

1. Einleitung

In der UV-Photoelektronenspektroskopie¹⁻⁴ werden gasförmige Probenmoleküle durch energiereiche Photonen ionisiert und die Energien der emittierten Photoelektronen analysiert. Aus der Differenz zwischen der eingestrahlten Photonenenergie und den kinetischen Energien der Photoelektronen ergeben sich die molekularen Ionisierungspotentiale.

Geht man von der Orbitalapproximation aus, so läßt sich jede Bande in einem Photoelektronenspektrum der Ionisierung eines bestimmten Orbitals zuordnen. Zur Bandenzuordnung dienen üblicherweise der Vergleich zwischen experimentellen Ionisierungspotentialen und theoretischen Orbitalenergien, die Interpretation von Bandenform und Schwingungsfeinstruktur und die Korrelation zwischen den Spektren verwandter Moleküle, in Sonderfällen auch die Deutung von JAHN-TELLER-Effekten und Spin-Bahn-Kopplungen.

Demgegenüber werden die experimentellen Bandenintensitäten, die theoretisch als Photoionisierungsquerschnitte zu beschreiben sind, zur Zeit nur selten bei Zuordnungsfragen verwertet. Gewöhnlich nimmt man in erster Näherung an^{1,5,6}, daß die Photoionisierungsquerschnitte der verschiedenen Orbitale gleich groß sind und die Bandenintensitäten sich demnach proportional zur Entartung der Orbitale verhalten. Mehrere Beobachtungen^{2, 7-10, 11a-f} zeigen jedoch starke Abweichungen von dieser ein-

fachen Regel und legen nahe, daß der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Bandenintensitäten ein zusätzliches brauchbares Zuordnungskriterium bieten kann.

In der vorliegenden Arbeit wird daher zunächst ein allgemeines Verfahren zur Berechnung von molekularen Photoionisationsquerschnitten entwickelt. Danach werden die Ergebnisse der numerischen Berechnungen bei einer Reihe von Molekülen anhand eigener Intensitätsmessungen überprüft und die auftretenden Intensitätseffekte mit Hilfe qualitativer Konzepte interpretiert. Insbesondere wird dabei untersucht, inwieweit sich die Intensitätsunterschiede zwischen He I- und He II-Photoelektronenspektren (Photonenenergie 21.22 eV bzw. 40.81 eV) als Zuordnungshilfe verwenden lassen.

2. Theorie

2.1. Methodischer Ansatz

Die Photoionisierung stellt eine besondere Form der Wechselwirkung zwischen einem absorbierenden Teilchen und elektromagnetischer Strahlung dar, die mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie beschrieben werden kann ^{12, 13a}. Dabei wird die Photoionisierung als ein Übergang des absorbierenden Teilchens aus einem gebundenen Ausgangszustand in einen ionisierten Endzustand angesehen. Dieser Übergang erfolgt unter dem Einfluß der Strahlung, der theoretisch durch den Störoperator ausgedrückt wird. Zur Ermittlung des Photoionisierungsquerschnitts reicht eine Störungsrechnung erster Ordnung aus, da die elektrischen Feldstärken bei den üblichen Lichtintensitäten im elektromagnetischen Strahlungsfeld um mehrere Größenordnungen kleiner sind als in dem absorbierenden Teilchen.

Die bei der störungstheoretischen Herleitung erhaltenen Endformeln müssen für die Behandlung von Molekülen durch weitere Näherungen vereinfacht werden ^{14,15} :

Der Störoperator wird in Dipol-Approximation verwendet, d.h. man vernachlässigt im Störoperator die Ortsabhängigkeit der eingestrahlten Lichtwelle. Dies ist nur dann zulässig, wenn die Wellenlänge des Lichts wesentlich größer ist als die räumliche Ausdehnung des absorbierenden Moleküls, so daß die elektrische Feldstärke der Strahlung im Bereich des Moleküls

nahezu konstant bleibt. Die Dipol-Approximation ist demnach nur für niedrige Photonenenergien gerechtfertigt (bis ca. 200 eV). Bei höheren Photonenenergien sollten auch die Beiträge der übrigen Multipole berücksichtigt werden.

Die Wellenfunktionen für den Ausgangs- und Endzustand des absorbierenden Moleküls hängen in ihrer allgemeinen Form von den Orts- und Spinkoordinaten aller Elektronen und Kerne ab. In der BORN-OPPENHEIMER-Näherung nimmt man an, daß man Elektronenbewegung und Kernbewegung getrennt betrachten kann. Die Zustandsfunktionen lassen sich dann als Produkt zweier Funktionen schreiben, die jeweils nur von den Elektronen- und den Kernkoordinaten abhängen. Nach dieser Separation kann man den Photoionisierungsquerschnitt für den elektronischen Übergang allein mit den elektronischen Wellenfunktionen berechnen, während die Wellenfunktionen für die Kernbewegung die Rotations-Schwingungs-Feinstruktur des Übergangs bestimmen. Die Ergebnisse einer kürzlich erschienenen Untersuchung am Sauerstoffmolekül ¹⁶ zeigen, daß die BORN-OPPENHEIMER-Näherung bei Photoionisierungsprozessen normalerweise anwendbar ist. Sie verliert ihre Gültigkeit bei der Ionisierung entarteter Ausgangszustände, sofern ein JAHN-TELLER-Effekt zu beobachten ist.

Die elektronischen Wellenfunktionen für Mehrelektronensysteme lassen sich in Orbitalapproximation als SLATER-Determinanten von Einelektronenfunktionen angeben, wobei die elektrostatisch bedingte Korrelation zwischen den Bewegungen verschiedener

Elektronen nicht berücksichtigt wird. Da für vernachlässigbare Spin-Bahn-Kopplungen eine Spinumkehr bei elektronischen Übergängen symmetrieverboten ist, kann man die Einelektronenfunktionen als reine Ortsfunktionen behandeln (Molekülorbitale).

Zur weiteren Vereinfachung der Methode dient KOOPMANS' Theorem¹⁷, demzufolge bei der Photoionisierung die Molekülorbitale aller Elektronen mit Ausnahme des Photoelektrons unverändert bleiben. Unter dieser Voraussetzung ist das Ionisierungspotential gleich der negativen Orbitalenergie des Photoelektrons, und der Photoionisierungsquerschnitt hängt allein von den Wellenfunktionen des Photoelektrons im gebundenen und im ionisierten Zustand ab, nicht jedoch von den Wellenfunktionen der unbeteiligten Elektronen¹⁵. Die Anwendung von KOOPMANS' Theorem reduziert somit die Berechnung der Photoionisierungsquerschnitte auf ein Einelektronenproblem. Die vorgenommene Vernachlässigung der elektronischen Umordnung bei der Ionisierung erscheint bei großen Molekülen und bei den obersten Molekülorbitalen eher gerechtfertigt als bei kleinen Molekülen und bei tiefer liegenden Molekülorbitalen, weil in diesem Fall durch das Entfernen eines Elektrons das intramolekulare Potential weniger stark gestört wird.

Das Molekülorbital (MO) des Photoelektrons im gebundenen Zustand wird in LCAO-Näherung als Linearkombination von Atomorbitalen (AOs) dargestellt. Um alle in der UV-Photoelektro-nenspektroskopie energetisch möglichen Ionisierungen behandeln zu können, wird als AO-Basisatz ein Valenzbasisatz von SLATER-Orbitalen verwendet. Die LCAO-Koeffizienten lassen sich

durch eine iterative SCF-Rechnung (Methode des selbstkonsistenten Felds) nach dem ROOTHAAN-Verfahren ermitteln, die mit Hilfe quantenchemischer Standardprogramme wie CNDO/2 oder MINDO/2 durchgeführt wird. Die Einzelheiten des Formalismus (Vernachlässigung der differentiellen Überlappung zwischen verschiedenen Basis-AOs, semiempirische Parametrisierung etc.) sowie Anwendung und Grenzen der CNDO/2- und MINDO/2-Verfahren sind in der Literatur ausführlich besprochen ^{18,19}.

Im ionisierten Zustand wird das Photoelektron durch eine ebene Welle beschrieben, die der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für die Bewegung des Photoelektrons in einem potentialfreien Raum entspricht. Die Näherung der ebenen Welle für den ionisierten Zustand vernachlässigt somit die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem freien Photoelektron und dem zurückbleibenden molekularen Teilchen. Dies ist bei der Photoionisierung von Molekülanionen ohne weiteres zulässig, während die Näherung bei der Photoionisierung von neutralen Molekülen nur dann anwendbar erscheint, wenn die Photonenenergie und die kinetische Energie des Photoelektrons groß gegenüber dem betreffenden Ionisierungspotential sind ¹⁴. Für ein typisches Ionisierungspotential von 10 eV befindet sich die Näherung der ebenen Welle demnach besonders bei He I-Anregung (21.22 eV), aber auch bei He II-Anregung (40.81 eV) an der Grenze ihres Gültigkeitsbereichs. In dieser Energieregion kann man nur durch einen Vergleich zwischen den theoretischen und

experimentellen Ergebnissen entscheiden, inwieweit die theoretische Methode zutreffende Aussagen liefert. Dabei ist zu erwarten, daß sich die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit zunehmender Energie des Photoelektrons verbessert.

Aus dem Überblick über die in unserem Ansatz verwendeten Approximationen geht hervor, daß die Beschreibung des ionisierten Zustands durch eine ebene Welle die Gültigkeit des Ansatzes im Energiebereich der UV-Photoelektronenspektroskopie am stärksten einschränkt. Bei einer Weiterentwicklung der Methode sollte man daher in erster Linie für den Endzustand anstelle von ebenen Wellen andere Funktionen einsetzen, in denen der Einfluß des elektrostatischen Potentials berücksichtigt wird (vgl. Abschnitt 5.4.).

In der Literatur über molekulare Photoionisierungsquerschnitte ^{11,15,16,20-33} sind die besprochenen methodischen Näherungen (Dipol-, BORN-OPPENHEIMER- und Orbital-Approximation, KOOPMANS' Theorem) allgemein üblich, während zur Beschreibung des Photoelektrons meist verfeinerte Wellenfunktionen herangezogen werden. Wegen der Wahl dieser verfeinerten Wellenfunktionen beschränken sich die publizierten Berechnungen von molekularen Photoionisierungsquerschnitten auf einfache Moleküle wie das Wasserstoffmolekülion ²⁰⁻²³, Wasserstoff ²⁴, Stickstoff ^{25,26}, Sauerstoff ^{16,27}, Methan ²⁸ und auf π -Ionisierungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ^{11d,15,29-33}. Dagegen gestattet

unser im folgenden entwickeltes Verfahren die Berechnung der Photoionisierungsquerschnitte beliebiger Valenzorbitale von Molekülen, die aus Atomen der ersten drei Reihen des Periodensystems bestehen.

2.2. Herleitung des Formalismus

Nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz ist beim Durchgang einer monochromatischen Lichtwelle durch ein absorbierendes Medium die Intensitätsabnahme dI_n , die auf den n-ten Ionisierungsprozeß zurückzuführen ist, der jeweiligen Intensität I , der Teilchenzahldichte N und der Weglänge dx proportional:

$$dI_n = - \sigma_n I N dx \quad (1)$$

Die frequenzabhängige Proportionalitätskonstante σ_n wird als Photoionisierungsquerschnitt des n-ten Ionisierungsprozesses bezeichnet. Durch Summation über alle energetisch möglichen Ionisierungsprozesse erhält man den Photoionisierungsquerschnitt des Moleküls bei der betreffenden Frequenz. Differentielle Photoionisierungsquerschnitte beziehen sich auf Messungen, bei denen nur die in eine bestimmte Raumrichtung emittierten Photoelektronen registriert werden, während bei der Messung von totalen Photoionisierungsquerschnitten alle erzeugten Photoelektronen erfaßt werden.

In unserer Herleitung betrachten wir zunächst eine Anordnung, bei der ein Molekül mit festgelegter räumlicher Orientierung

durch polarisiertes Licht ionisiert und das Photoelektron in den Raumwinkel $d\Omega$ emittiert wird. Ausgehend von der obigen Definition (1), lassen sich im Rahmen der verwendeten Approximationen (vgl. Abschnitt 2.1.) folgende Beziehungen für den differentiellen Photoionisierungsquerschnitt $d\sigma_n$ und den Vektor $\vec{M}_{fn}^a$ des differentiellen Übergangsmoments aufstellen^{15,34} :

$$d\sigma_n = \frac{8\pi^2 e^2 k_n}{\hbar^2 m_e c \omega} \left| \vec{u} \cdot \vec{M}_{fn}^a \right|^2 d\Omega \quad (2)$$

$$\vec{M}_{fn}^a = \int \psi_f^* \underline{p} \psi_n d\vec{r} \quad (3)$$

Dabei sind e und m_e Ladung und Masse eines Elektrons, $\hbar$ ist gleich dem PLANCKschen Wirkungsquantum h dividiert durch 2π ; c bezeichnet die Lichtgeschwindigkeit, ω die Kreisfrequenz des eingestrahlten Lichts, $\vec{u}$ den Einheitsvektor der elektrischen Polarisation, k_n die Wellenzahl und $\underline{p}$ den Impulsoperator des Photoelektrons. Die Integration in (3) erstreckt sich über alle Raumkoordinaten des Photoelektrons. Für das MO ψ_n und die ebene Welle ψ_f (konjugiert komplexes ψ_f^*) gelten:

$$\psi_n = \sum_{av} c_{av} \phi_{av} \quad (4)$$

$$\psi_f = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \quad (5)$$

Dabei ist c_{av} der LCAO-Koeffizient des SLATER-Orbitals ϕ_{av} (Atom a , AO-Typ v) im n -ten MO, $\vec{k}_n$ und $\vec{r}$ sind Wellen- und Ortsvektor des Photoelektrons. Die ebene Welle (5) ist auf

eine δ -Funktion des Wellenvektors normiert.

Zur Berechnung des differentiellen Übergangsmoments $\vec{M}_{fn}^a$ (3) muß man die expliziten Ausdrücke für die Wellenfunktionen ψ_n (4) und ψ_f (5) einsetzen. Dabei beachtet man, daß die ebenen Wellen ψ_f mit den Eigenfunktionen des Impulsoperators $\underline{p}$ identisch sind (Eigenwerte $\vec{p}_n$) :

$$\underline{p} \psi_f = \vec{p}_n \psi_f = \hbar \vec{k}_n \psi_f \quad (6)$$

Wegen der Hermitezität des Impulsoperators folgt aus (3) und (6):

$$\vec{M}_{fn}^a = \hbar \vec{k}_n \int \psi_f^* \psi_n d\vec{r} = (\vec{k}_n/k_n) M_{fn}^a \quad (7)$$

Offensichtlich weist der Vektor des differentiellen Übergangsmoments (Betrag M_{fn}^a) stets in dieselbe Richtung wie der Wellenvektor des Photoelektrons. Aufgrund der LCAO-Näherung für die MOs kann er als Linearkombination der differentiellen Übergangsmomente M_{av}^a für die SLATER-Orbitale ϕ_{av} dargestellt werden:

$$\vec{M}_{fn}^a = (\vec{k}_n/k_n) \sum_{av} c_{av} M_{av}^a \quad (8)$$

$$M_{av}^a = e^{-i \vec{k}_n \vec{R}_a} (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \hbar k_n \iiint e^{-i \vec{k}_n \vec{r}} \phi_{av} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad (9)$$

Das Dreifachintegral in (9) wird in einem Koordinatensystem mit den Kugelkoordinaten r, θ, ϕ berechnet, dessen Ursprung im Kern des betreffenden Atoms a liegt. Daher tritt ein zusätzlicher

exponentieller Faktor $e^{-i\vec{k}_n \vec{R}_a}$ in (9) auf (Ortsvektor $\vec{R}_a$ des Atomkerns im molekularen Koordinatensystem), der die Phasenverschiebung der ebenen Welle an den verschiedenen Atomkernen berücksichtigt. Mit Hilfe der BAUERSchen Entwicklung für das Glied $e^{-i\vec{k}_n \vec{r}}$ im Integranden läßt sich nachweisen, daß das Dreifachintegral stets dieselbe Winkelabhängigkeit zeigt wie die SLATER-Funktion ϕ_{av} im Integranden³⁵. Man erhält:

$$M_{av}^a = M_{av} Y_v(\theta, \phi) e^{-i\vec{k}_n \vec{R}_a} \quad (10)$$

$Y_v(\theta, \phi)$ ist die normierte Kugelflächenfunktion für das Orbital ϕ_{av} . Die totalen Übergangsmomente M_{av} der SLATER-Orbitale können mit Hilfe von Integraltafeln³⁶ aus (9) ermittelt werden³⁴. Ihre analytischen Ausdrücke sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die Formeln jeweils für alle Orbitale einer Unterschale identisch sind.

Mit den hergeleiteten Beziehungen läßt sich das differentielle Übergangsmoment (3) für den n-ten Ionisierungsprozeß in expliziter Form angeben. Der differentielle Photoionisierungsquerschnitt

$$d\sigma_n = \frac{8\pi^2 e^2 k_n}{\hbar^2 m_e c \omega} \left(\frac{\vec{u} \cdot \vec{k}_n}{k_n} \right)^2 \left| M_{fn}^a \right|^2 d\Omega \quad (11)$$

kann somit für jede beliebig festgelegte Orientierung des Polarisationsvektors $\vec{u}$ und des Wellenvektors $\vec{k}_n$ relativ zum ionisierten Molekül bestimmt werden. Um zu einem sinnvollen

Tabelle 1 : Übergangsmomente M_{av}

ν	M_{av}
1s	$\frac{8 \hbar}{\sqrt{2\pi}} \frac{\zeta_a^{\frac{5}{2}} k_n}{(\zeta_a^2 + k_n^2)^2}$
2s	$\frac{8 \hbar}{\sqrt{6\pi}} \frac{\zeta_a^{\frac{5}{2}} k_n (3 \zeta_a^2 - k_n^2)}{(\zeta_a^2 + k_n^2)^3}$
2p	$-i \frac{32 \hbar}{\sqrt{6\pi}} \frac{\zeta_a^{\frac{7}{2}} k_n^2}{(\zeta_a^2 + k_n^2)^3}$
3s	$\frac{32 \hbar}{\sqrt{5\pi}} \frac{\zeta_a^{\frac{9}{2}} k_n (\zeta_a^2 - k_n^2)}{(\zeta_a^2 + k_n^2)^4}$
3p	$-i \frac{32 \hbar}{\sqrt{45\pi}} \frac{\zeta_a^{\frac{7}{2}} k_n^2 (5 \zeta_a^2 - k_n^2)}{(\zeta_a^2 + k_n^2)^4}$
3d	$- \frac{64 \hbar}{\sqrt{5\pi}} \frac{\zeta_a^{\frac{9}{2}} k_n^3}{(\zeta_a^2 + k_n^2)^4}$

ζ_a ist der SLATER-Orbitalexponent der Valenz-AOs von Atom a.

Die Ausdrücke für die 1s-, 2s- und 2p-AOs stimmen mit publizierten Formeln¹⁵ überein.

Vergleich mit experimentellen Daten zu gelangen, muß man über alle Orientierungen mitteln, die im Experiment auftreten können:

In der UV-Photoelektronenspektroskopie werden üblicherweise statistisch verteilte Gasmoleküle mit unpolarisiertem Licht ionisiert, wobei entweder alle entstandenen Photoelektronen (Fall A) oder nur die senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl emittierten Photoelektronen (Fall B) registriert werden ^{1,2}. Bei der Mittlung über die relativen Lagen von Polarisations- und Wellenvektor ³⁴ liefert das Glied $(\vec{u} \cdot \vec{k}_n / k_n)^2$ in (11) nach dem Mittelwertsatz der Integralrechnung im Fall A den Faktor 1/3 und im Fall B den Faktor 1/2. Die Mittlung über die verschiedenen Emissionsrichtungen des Photoelektrons relativ zum ionisierten Molekül entspricht einer Integration über den Raumwinkel $d\Omega$ in (11), wobei im Fall B zu berücksichtigen ist, daß nur der Bruchteil $1/4\pi$ der statistisch verteilten Moleküle die Photoelektronen in die Meßrichtung emittiert. Man erhält demnach für den totalen Photoionisationsquerschnitt σ_n im Fall A und für den differentiellen Photoionisationsquerschnitt $d\sigma_n(90^\circ)$ im Fall B:

$$\sigma_n = \frac{8 \pi^2 e^2 k_n}{3 \hbar^2 m_e c \omega} \int \left| M_{fn}^{\Omega} \right|^2 d\Omega \quad (12)$$

$$d\sigma_n(90^\circ) = (3/8\pi) \sigma_n d\Omega \quad (13)$$

In unserem Ansatz sind die Photoionisierungsquerschnitte in den beiden experimentellen Anordnungen einander proportional (vgl. Abschnitt 4.1.). Die weiteren Herleitungen beziehen sich auf den totalen Photoionisierungsquerschnitt (12) und sind unabhängig von der Wahl einer speziellen Emissionsrichtung für das Photoelektron:

Nach dem Einsetzen von (7), (8) und (10) wird das Integral in (12) zweckmäßigerweise in Einzentrenterme Q_a und Zweizentrenterme Q_{ab} aufgeteilt (Atome a, b):

$$\sigma_n = \frac{8\pi^2 e^2 k_n}{3\hbar^2 m_e c \omega} \left[\sum_a Q_a + \sum_{a < b} Q_{ab} \right] \quad (14)$$

Die Einzentrenterme Q_a lassen sich unmittelbar als Summe der Beiträge q_ν von den Basisorbitalen darstellen, da die beim Einsetzen auftretenden übrigen Summenglieder wegen der Orthonormiertheit der Kugelflächenfunktionen und wegen der Beschränkung auf einen Valenzbasissatz verschwinden:

$$Q_a = \sum_\nu q_\nu = \sum_\nu c_{a\nu}^2 M_{a\nu} M_{a\nu}^* \quad (15)$$

Aufgrund der Konstanz der Übergangsmomente $M_{a\nu}$ innerhalb einer Unterschale sind die Beiträge der Unterschalen zu den Einzentrentermen gegenüber Drehungen des molekularen Koordinatensystems invariant.

Die Zweizentrensterme Q_{ab} setzen sich aus den Beiträgen $q_{\nu\lambda}$ der AO-Kombinationen ϕ_{av} an Atom a / $\phi_{b\lambda}$ an Atom b ($a \neq b$) zusammen:

$$Q_{ab} = 2 \sum_{\nu} \sum_{\lambda} q_{\nu\lambda} = 2 \sum_{\nu} \sum_{\lambda} c_{av} c_{b\lambda} M_{av} M_{b\lambda}^* I_{\nu\lambda} \quad (16)$$

$$I_{\nu\lambda} = \iint Y_{\nu}(\theta, \phi) Y_{\lambda}^*(\theta, \phi) e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{R}_{ab}} \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (17)$$

$$\vec{R}_{ab} = \vec{R}_a - \vec{R}_b \quad (18)$$

Die Zweizentrenintegrale $I_{\nu\lambda}$ können separiert werden, wenn der Abstandsvektor $\vec{R}_{ab}$ zwischen den Atomen a und b (Betrag R_{ab}) in der z-Achse des molekularen Koordinatensystems liegt. In diesem Spezialfall liefert die Integration über den ϕ -abhängigen Teil $\delta_{m_{\nu} m_{\lambda}}$ (KRONECKER-Delta, magnetische Quantenzahlen m_{ν} und m_{λ} der beiden AOs); nur falls das Überlappungsintegral zwischen den betreffenden Basis-AOs nicht verschwindet, ist das Integral $I_{\nu\lambda}^z$ von Null verschieden ($m_{\nu} = m_{\lambda} = m$):

$$\begin{aligned} I_{\nu\lambda}^z &= \iint Y_{\nu}(\theta, \phi) Y_{\lambda}^*(\theta, \phi) e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{R}_{ab} \cos \theta} \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (19) \\ &= N_{1\nu}^m N_{1\lambda}^m \int P_{1\nu}^m(\cos \theta) P_{1\lambda}^m(\cos \theta) e^{-i\vec{k}_n R_{ab} \cos \theta} \sin \theta \, d\theta \end{aligned}$$

$P_1^m(\cos \theta)$ ist eine assoziierte LEGENDRE-Funktion mit der Normierungskonstante N_1^m (Nebenquantenzahl 1). Zur Lösung der Integrale substituiert man $t = \cos \theta$, entwickelt die Produkte $P_{1\nu}^m(t) P_{1\lambda}^m(t)$ in der Basis der LEGENDRE-Polynome $P_1(t)$ und

benutzt die Formel ³⁶:

$$\int_{-1}^{+1} P_1(t) e^{-iat} dt = (-i)^1 \cdot 2 j_1(a) \quad (20)$$

$j_1(a)$ ist die sphärische BESSEL-Funktion 1-ter Ordnung. Tabelle 2 enthält die analytischen Ausdrücke für die von Null verschiedenen Integrale $I_{\nu\lambda}^Z$, wobei man jede AO-Kombination $\phi_{a\nu} \phi_{b\lambda}$ einem bestimmten Bindungstyp zwischen den Atomen a und b zuordnen kann.

Die hergeleiteten Formeln erlauben die Behandlung linearer Moleküle, sofern die Molekülachse als z-Achse des molekularen Koordinatensystems gewählt wird. Bei der Berechnung nicht-linearer Moleküle hingegen muß man die Zweizentrenintegrale $I_{\nu\lambda}$ (17) für jede beliebige Richtung des Abstandsvektors $\vec{R}_{ab}$ lösen können. Hierzu definiert man ein gegenüber dem molekularen Koordinatensystem (r, θ, ϕ) gedrehtes Koordinatensystem (r, θ', ϕ') , dessen z'-Achse den Abstandsvektor $\vec{R}_{ab}$ enthält. Bei der erforderlichen Koordinatentransformation von (17) verwendet man die bekannten ¹⁹ Transformationsmatrizen $T^{(1)}$ mit den Elementen $t_{\sigma\mu}^{(1)}$, die die ursprünglichen Kugelflächenfunktionen $Y_\nu(\theta, \phi)$ in die gedrehten Kugelflächenfunktionen $Y_\mu(\theta', \phi')$ überführen, wobei die Funktionen Y_ν und Y_μ zur gleichen Unterschale gehören ($l_\nu = l_\mu$, $M_{a\nu} = M_{a\mu}$):

$$Y_\nu(\theta, \phi) = \sum_\mu t_{\nu\mu}^{(1)} Y_\mu(\theta', \phi') \quad (21)$$

$$I_{\nu\lambda} = \sum_\mu \sum_\sigma t_{\nu\mu}^{(1)} t_{\lambda\sigma}^{(1)} \iint Y_\mu(\theta', \phi') Y_\sigma^*(\theta', \phi') e^{-ik_n R_{ab} \cos\theta'} \sin\theta' d\theta' d\phi' \quad (22)$$

Tabelle 2: Von Null verschiedene Funktionen $I_{\nu\lambda}^Z(k_n R_{ab})$

ν	λ	Bindungs- typ	$I_{\nu\lambda}^Z$
s	s	σ_{ss}	$j_0(k_n R_{ab})$
s	p_z	σ_{sp}	$-i \cdot \sqrt{3} j_1(k_n R_{ab})$
p_z	p_z	σ_{pp}	$j_0(k_n R_{ab}) - 2 j_2(k_n R_{ab})$
p_x, p_y	p_x, p_y	π_{pp}	$j_0(k_n R_{ab}) + j_2(k_n R_{ab})$
s	d_{z^2}	σ_{sd}	$-\sqrt{5} j_2(k_n R_{ab})$
p_z	d_{z^2}	σ_{pd}	$-i \sqrt{\frac{3}{5}} [2 j_1(k_n R_{ab}) - 3 j_3(k_n R_{ab})]$
p_x, p_y	d_{xz}, d_{yz}	π_{pd}	$-i \frac{3}{\sqrt{5}} [j_1(k_n R_{ab}) + j_3(k_n R_{ab})]$
d_{z^2}	d_{z^2}	σ_{dd}	$j_0(k_n R_{ab}) - \frac{10}{7} j_2(k_n R_{ab}) + \frac{18}{7} j_4(k_n R_{ab})$
d_{xz}, d_{yz}	d_{xz}, d_{yz}	π_{dd}	$j_0(k_n R_{ab}) - \frac{5}{7} j_2(k_n R_{ab}) - \frac{12}{7} j_4(k_n R_{ab})$
$d_{xy},$ $d_{x^2-y^2}$	$d_{xy},$ $d_{x^2-y^2}$	δ_{dd}	$j_0(k_n R_{ab}) + \frac{10}{7} j_2(k_n R_{ab}) + \frac{3}{7} j_4(k_n R_{ab})$

Offensichtlich ist das Integral in (22) mit dem Integral $I_{\mu\sigma}^Z$ (19) identisch. Beim Einsetzen von (22) in (17) folgt:

$$\begin{aligned} Q_{ab} &= 2 \sum_{\nu} \sum_{\lambda} c_{a\nu} c_{b\lambda} M_{a\nu} M_{b\lambda}^* \sum_{\mu} \sum_{\sigma} t_{\nu\mu}^{(1_{\nu})} t_{\lambda\sigma}^{(1_{\lambda})} I_{\mu\sigma}^Z \\ &= 2 \sum_{\mu} \sum_{\sigma} \left(\sum_{\nu} t_{\nu\mu}^{(1_{\mu})} c_{a\nu} \right) \left(\sum_{\lambda} t_{\lambda\sigma}^{(1_{\sigma})} c_{b\lambda} \right) M_{a\mu} M_{b\sigma}^* I_{\mu\sigma}^Z \end{aligned} \quad (23)$$

Die in Klammern geschriebenen Linearkombinationen entsprechen den transformierten LCAO-Koeffizienten $\tilde{c}_{a\mu}$ und $\tilde{c}_{b\sigma}$, die man aus den ursprünglichen Eigenvektoren bei Drehung des Koordinatensystems erhält. Nach Umbenennung der Indices μ und σ in ν und λ ergibt sich:

$$Q_{ab} = 2 \sum_{\nu} \sum_{\lambda} q_{\nu\lambda} = 2 \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \tilde{c}_{a\nu} \tilde{c}_{b\lambda} M_{a\nu} M_{b\lambda}^* I_{\nu\lambda}^Z \quad (a \neq b) \quad (24)$$

Setzt man die expliziten Ausdrücke (15) und (24) für die Ein- und Zweizentrenterme in (14) ein, so kann man mit Hilfe der Formeln aus Tabelle 1 und 2 den totalen Photoionisationsquerschnitt für den n-ten Ionisierungsprozeß berechnen. Im Rahmen unseres Ansatzes lassen sich die Ergebnisse der numerischen Berechnung mit drei einfachen Konzepten interpretieren, die im folgenden beschrieben werden.

2.3. Qualitative Konzepte

2.3.1. Überlappung zwischen Ausgangsorbital und ebener Welle

Auf Grund der Näherung der ebenen Welle für den ionisierten Zustand ist das differentielle Übergangsmoment M_{fn}^a (7) dem Überlappungsintegral S_{fn}^a zwischen dem Ausgangsorbital und der ebenen Welle proportional:

$$M_{fn}^a = \hbar k_n S_{fn}^a \quad (25)$$

$$\sigma_n = \frac{8 \pi^2 e^2 k_n^3}{3 m_e c \omega} \int |S_{fn}^a|^2 d\Omega \quad (26)$$

Das Integral in (26) kann als Maß für die Überlappung zwischen dem Ausgangsorbital und der Überlagerung von ebenen Wellen angesehen werden, die in alle Raumrichtungen verlaufen.

Der Photoionisierungsquerschnitt eines Orbitals sollte nach (26) besonders hoch sein, wenn die Wellenlänge des Photoelektrons und die räumliche Ausdehnung des Orbitals von gleicher Größenordnung sind, so daß die ebene Welle des Photoelektrons in optimaler Weise mit dem Ausgangsorbital überlappen kann ^{11a}. Wegen der Beziehung zwischen der Wellenlänge λ_n und der kinetischen Energie E_n des Photoelektrons

$$\lambda_n = \frac{2 \pi \hbar}{\sqrt{2 m_e E_n}} \quad (27)$$

läßt sich mit dem Konzept der Überlappung besonders die Energieabhängigkeit des Photoionisierungsquerschnitts gut erklä-

ren (vgl. Abschnitt 5.2.). Dabei ist jedoch zu beachten, daß das energieabhängige Maximum des Photoionisierungsquerschnitts gegenüber dem Maximum der Überlappung wegen des Faktors k_n^3 in (26) nach höheren Energien hin verschoben ist.

2.3.2. Impulsverteilung im Ausgangsorbital

Nach der DIRACschen Transformationstheorie³⁷ sind die Eigenfunktionen $\chi_n(\vec{p})$ in der Impulsdarstellung mit den Eigenfunktionen $\psi_n(\vec{r})$ in der SCHRÖDINGER-Darstellung folgendermaßen verknüpft:

$$\chi_n(\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (28)$$

$$W_n(p) = \int \chi_n^*(\vec{p}) \chi_n(\vec{p}) p^2 d\Omega \quad (29)$$

Definitionsgemäß gibt $W_n(p) dp$ die Wahrscheinlichkeit an, daß der Impuls des Elektrons in dem betreffenden Orbital unabhängig von seiner Richtung zwischen p und $p + dp$ liegt³⁵. Beim Vergleich mit (7) und (12) erhält man:

$$M_{fn}^2 = \hbar^2 \int p_n^3 \chi_n(\vec{p}_n) \quad (30)$$

$$\sigma_n = \frac{8\pi^2 e^2}{3m_e c \omega} p_n W_n(p_n) \quad (31)$$

Der Impuls p_n des freien Photoelektrons hat einen festen Wert, der von der Differenz zwischen der Photonenenergie und dem betreffenden Ionisierungspotential abhängt. Dagegen kann das Photoelektron im Ausgangszustand einen weiten Bereich von Impulswerten annehmen. Nach (31) ist der Photoionisierungsquer-

schnitt der Wahrscheinlichkeit proportional, daß der im Endzustand vorliegende Impuls p_n bereits vor der Photoionisierung im Ausgangszustand anzutreffen ist. Man kann daher bei Kenntnis der Eigenfunktionen $\chi_n(\vec{p})$ in der Impulsdarstellung^{38,39} die Energieabhängigkeit der betreffenden Photoionisierungsquerschnitte diskutieren.

2.3.3. Elektronendichteverteilung im Ausgangsorbital

Während die besprochenen Konzepte der Überlappung und der Impulsverteilung für beliebige Ausgangsorbitale gelten, sofern der ionisierte Zustand durch eine ebene Welle beschrieben wird, beruht das Konzept der Elektronendichteverteilung auf der LCAO-Näherung für das Ausgangsorbital: Die Elektronendichte in einem LCAO-MO kann als Summe von Einzentrengliedern $c_{av}^2 \phi_{av}^2$ und von Zweizentrengliedern $c_{av} c_{b\lambda} \phi_{av} \phi_{b\lambda}$ dargestellt werden. Wie aus den theoretischen Herleitungen ersichtlich ist, liefert jedes dieser Glieder einen entsprechenden Ein- bzw. Zweizentrenbeitrag zum Photoionisierungsquerschnitt.

Dabei ist der Einzentrenbeitrag $q_v^{(15)}$ eines Basis-AOs zum Photoionisierungsquerschnitt definitionsgemäß positiv und der Population c_{av}^2 des AOs im betreffenden MO proportional. Eine hohe Elektronendichte am Atom a ist demnach normalerweise mit einem hohen Einzentrenterm $Q_a^{(15)}$ verknüpft. Einen ähnlichen Zusammenhang findet man auch bei den differentiellen Photoionisierungsquerschnitten von SLATER-Orbitalen: Nach (10) und

(11) ist für ein räumlich fixiertes Atom die Winkelabhängigkeit der Elektronendichte in einem SLATER-AO mit der Winkelabhängigkeit des entsprechenden Photoionisierungsquerschnitts identisch.

Der Zweizentrenbeitrag $q_{\nu\lambda}$ (24) der AO-Kombination $\phi_{a\nu} \phi_{b\lambda}$ kann positiv oder negativ sein. Wenn das Überlappungsintegral $S_{\nu\lambda}$ zwischen den beiden AOs aus Symmetriegründen verschwindet (kein Anteil an der Elektronendichte zwischen den Kernen, $\tilde{c}_{a\nu} \tilde{c}_{b\lambda} S_{\nu\lambda} = 0$), ist auch der entsprechende Zweizentrenbeitrag $q_{\nu\lambda}$ zum Photoionisierungsquerschnitt gleich Null.

Die Integrale $I_{\nu\lambda}^Z$ in (24) sind für die Zweizentrensterme charakteristisch. Als Linearkombinationen von sphärischen BESSEL-Funktionen mit dem Argument $k_n R_{ab}$ beschreiben sie die energie- und strukturabhängige Interferenz der ebenen Welle des Photoelektrons an dem Molekülgerüst^{21,40}. Die auftretenden Interferenzeffekte sollten das Vorzeichen der Zweizentrenbeiträge $q_{\nu\lambda}$ im Bereich niedriger Photoelektronenenergie nicht beeinflussen, solange die Wellenlänge des Photoelektrons größer als der betreffende Kernabstand ist⁴⁰. In diesem Fall erwartet man in Analogie zu den Verhältnissen bei den Einzentrentermen, daß eine bindende Orbitalwechselwirkung (Anstieg der Elektronendichte zwischen den Kernen, $\tilde{c}_{a\nu} \tilde{c}_{b\lambda} S_{\nu\lambda} > 0$) einen positiven Zweizentrenbeitrag $q_{\nu\lambda}$ liefert, während eine antibindende Orbitalwechselwirkung (Abfall der Elektronendichte zwischen den Kernen, $\tilde{c}_{a\nu} \tilde{c}_{b\lambda} S_{\nu\lambda} < 0$) zu einem negativen Beitrag $q_{\nu\lambda}$ führen sollte.

In der Tat folgen sowohl im He I- als auch im He II-Energiebereich nahezu alle AO-Kombinationen zwischen benachbarten Atomen dieser Vorzeichenregel. Lediglich die σ_{pp} -, σ_{pd} - und π_{dd} -Kombinationen zeigen bei He I-Anregung das umgekehrte Verhalten, was folgendermaßen gedeutet werden kann: Der erwartete Zusammenhang zwischen der Änderung der Elektronendichte im Überlappungsgebiet einer AO-Kombination und dem Vorzeichen des entsprechenden Zweizentrenbeitrages $q_{\nu\lambda}$ (24) impliziert einen ähnlichen Verlauf der Funktionen $\tilde{c}_{av} \tilde{c}_{b\lambda} S_{\nu\lambda}(R_{ab})$ und $\tilde{c}_{av} \tilde{c}_{b\lambda} I_{\nu\lambda}^Z(k_n R_{ab})$ im Bereich niedriger Energien. Insbesondere sollte das Vorzeichen der Funktionen $S_{\nu\lambda}(R_{ab})$ und $I_{\nu\lambda}^Z(k_n R_{ab})$ bei typischen Wellenzahlwerten k_n gleich sein. Diese Bedingung ist für die drei abweichenden AO-Kombinationen nur bei He II-, nicht jedoch bei He I-Anregung erfüllt: Anders als bei den übrigen AO-Kombinationen wechseln nämlich die Überlappungsintegrale $S_{\nu\lambda}(R_{ab})$ für die σ_{pp} -, σ_{pd} - und π_{dd} -Kombinationen ihr Vorzeichen weit unterhalb der experimentellen Bindungslänge zwischen kovalent gebundenen Atomen a und b, und zwar bei niedrigerem Kernabstand als die entsprechenden Funktionen $I_{\nu\lambda}^Z(k_n R_{ab})$, falls in deren Argument für die Wellenzahl k_n ein typischer He I-Wert eingesetzt wird.

Mit Hilfe einer semiempirischen Korrektur kann man auch für die drei abweichenden AO-Kombinationen im He I-Bereich den beschriebenen Zusammenhang zwischen dem Typ der AO-Wechselwirkung (bindend/antibindend) und dem Vorzeichen des entspre-

chenden Zweizentrenbeitrags herstellen. Hierzu verschiebt man die betreffenden Interferenzfunktionen $I_{\nu\lambda}^Z(k_n R_{ab})$ soweit nach links, bis für typische Wellenzahlen k_n von He I-Photoelektronen die Funktionen $I_{\nu\lambda}^Z(k_n R_{ab})$ und $S_{\nu\lambda}(R_{ab})$ jeweils bei dem gleichen Kernabstand R_{ab} ihr Vorzeichen wechseln. In den Berechnungen entspricht dies einem additiven Korrekturglied zum Argument der Interferenzfunktionen, dessen Wert nach dem obigen Kriterium für die verschiedenen Atompaare a, b zwischen 0.8 und 1.5 liegt.

Nach dieser Korrektur läßt sich zusammenfassend feststellen, daß für He I- und He II-Photonenenergien im Rahmen unseres Ansatzes die Ein- und Zweizentrenbeiträge zum Photoionierungsquerschnitt proportional zu den entsprechenden Ein- und Zweizentrenbeiträgen zur Elektronendichte des betreffenden MOs ansteigen, wobei für benachbarte Atome das Vorzeichen der Zweizentrenbeiträge zum Photoionierungsquerschnitt positiv bei einer bindenden und negativ bei einer antibindenden AO-Kombination ist. Die Elektronendichteverteilung im Ausgangsorbital determiniert somit weitgehend den Photoionierungsquerschnitt des Orbitals. Umgekehrt ist zu erwarten, daß man durch Analyse und Vergleich der verschiedenen Photoionierungsquerschnitte Rückschlüsse auf die Elektronendichteverteilung der zugehörigen MOs ziehen kann (vgl. Abschnitt 5.3.).

2.4. Numerische Berechnungen

Auf der Grundlage des besprochenen Formalismus wurde ein FORTRAN-Computerprogramm geschrieben, das die routinemäßige Berechnung der Photoionisierungsquerschnitte und die graphische Darstellung ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts gestattet. Das Programm ist so aufgebaut, daß es unmittelbar an die quantenchemischen CNDO/2- und MINDO/2-Standardprogramme^{18,19} angekoppelt werden kann.

Bei der Eingabe des Programms benötigt man zunächst für die CNDO/2- bzw. MINDO/2-Rechnung die üblichen Eingabedaten (Ordnungszahlen und Koordinaten der einzelnen Atome im Molekül), die gemeinsam mit den ermittelten LCAO-Koeffizienten in unser angekoppeltes Zusatzprogramm übertragen werden. Danach muß man zur Berechnung der Photoionisierungsquerschnitte noch die Photonenenergie und die vertikalen Ionisierungspotentiale für die untersuchten Ionisierungsprozesse einlesen; bei der graphischen Darstellung wird die Photonenenergie automatisch in dem gewählten Bereich variiert.

Die Rechenzeit für die CNDO/2- bzw. MINDO/2-Rechnung ist stets bedeutend größer als für die anschließende Ermittlung der Photoionisierungsquerschnitte. Auf dem TELEFUNKEN-TR4-Computer beansprucht z.B. die CNDO/2-Behandlung des Äthylenmoleküls 61 Sekunden, die folgende Berechnung der Photoionisierungsquerschnitte für die im He I-Bereich energetisch möglichen Ionisierungen hingegen nur 16 Sekunden.

In den numerischen Rechnungen zeigt sich, daß die CNDO/2- und MINDO/2-Eigenvektoren in der Regel sehr ähnliche Werte für die Photoionisierungsquerschnitte liefern. Auch der Ersatz der experimentellen Ionisierungspotentiale durch theoretische Orbitalenergien ändert die Ergebnisse nur wenig, sofern die Orbitalenergien nicht zu unrealistisch sind. Weiterhin findet man, daß die vorgeschlagene semiempirische Korrektur (vgl. Abschnitt 2.3.3.) für die σ_{pp} -Kombination die entsprechenden numerischen Ergebnisse im He I-Bereich bei kleinen Molekülen beträchtlich und bei großen Molekülen ein wenig verbessert, wobei für die untersuchten fünfzehn Moleküle der optimale Wert für das additive Korrekturglied meist zwischen 1.0 und 1.3 liegt. Dagegen hat die diskutierte Korrektur bei den σ_{pd} - und π_{dd} -Kombinationen sowie im He II-Bereich nur geringen Einfluß auf die Ergebnisse.

Aufgrund dieser Befunde können wir folgende Vereinbarung hinsichtlich der Eingabedaten und der semiempirischen Korrekturen treffen, die für alle in der vorliegenden Arbeit berichteten theoretischen Ergebnisse (vgl. Kapitel 4. und 5.) gilt: Zur Berechnung der Photoionisierungsquerschnitte werden experimentelle Geometrien, CNDO/2-Eigenvektoren und experimentelle vertikale Ionisierungspotentiale als Eingabedaten verwendet. Im Argument der Interferenzfunktion für die σ_{pp} -Kombination wird ein konstantes additives Korrekturglied mit dem Wert 1.2 eingefügt, während alle übrigen hergeleiteten Formeln bei der Rechnung unverändert eingesetzt werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Apparative Bedingungen

Wegen des Mangels an brauchbaren experimentellen Daten in der Literatur war es erforderlich, eigene Intensitätsmessungen durchzuführen, um die numerischen theoretischen Ergebnisse zu überprüfen. Das uns zur Verfügung stehende PERKIN-ELMER PS-16 Spektrometer ist zur Messung absoluter Photoionisierungsquerschnitte (1) nicht geeignet, da man die einfallende Lichtintensität (Gesamtzahl der Photonen), den Ionisierungskoeffizienten (Verhältnis der beim n-ten Ionisierungsprozeß erzeugten Photoelektronen zur Gesamtzahl der Photonen) und die Teilchenzahldichte der Probenmoleküle nicht absolut bestimmen kann. Weiterhin werden beim PS-16 Spektrometer nur diejenigen Photoelektronen erfaßt, die senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des eingestrahlten Lichts emittiert werden. Unsere Messungen beschränken sich demnach auf relative Werte für die differentiellen Photoionisierungsquerschnitte $d\sigma_n$ (90°) der verschiedenen Ionisierungsprozesse.

In dem PS-16 Spektrometer werden die kinetischen Energien der Photoelektronen analysiert, indem man die Photoelektronen durch ein elektrostatisches 127° -Sektorfeld eines zylindrischen Kondensators mit variabler Ablenkspannung fliegen läßt, bevor sie am Elektronendetektor registriert werden ⁴¹. Bei der gewählten Aufnahmetechnik entspricht die Ordinate in dem erhaltenen Bandenspektrum dem bei der jeweiligen Ablenkspannung am Detektor

gemessenen Photoelektronenstrom. Da bei konstanten Versuchsbedingungen der Photoionisierungsquerschnitt eines Ionisierungsprozesses der Gesamtzahl der bei diesem Prozeß emittierten Photoelektronen proportional ist, muß man zur Intensitätsmessung mit unserem Spektrometer jeweils über die einzelnen Banden integrieren (Bestimmung der Bandenflächen). Hierzu wurde vor dem Schreibereingang folgende Zusatzschaltung* angebracht:

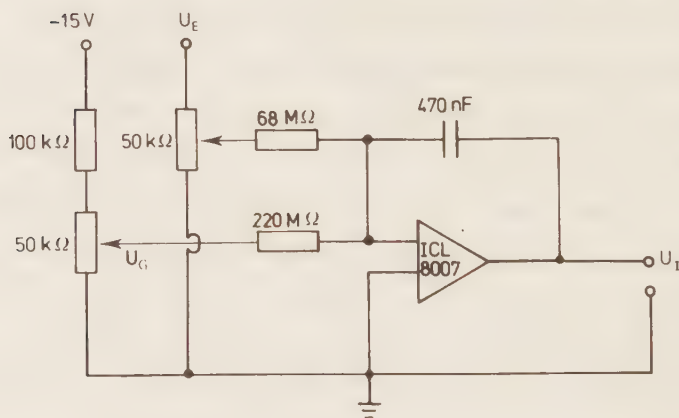


Abb. 1: Elektronischer Integrator für das PS 16-Spektrometer.

Die Zusatzschaltung bewirkt, daß anstelle des ursprünglichen Eingangssignals U_E dessen Integral U_I auf den Schreiber gegeben wird. Der Einbau einer variablen externen Gegenspannung U_G soll

* Herrn Dr. Peter Dechant danke ich für die Konstruktion und den Einbau des Integrators.

bei der Integration den Einfluß der Elektronenstreuung minimieren:

Während der Messungen beobachtet man nämlich in den bandenfreien Bereichen des Photoelektronenspektrums einen geringen Untergrund, der vorwiegend auf die Streuung der Photoelektronen an den Probenmolekülen zurückzuführen ist ⁴². Das Signal/Untergrund-Verhältnis hängt von der Art der untersuchten Verbindung ab: Bei organischen Flüssigkeiten beträgt es in den He I-Spektren mindestens 40:1 und in den He II-Spektren mindestens 4:1, bei Gasen ist es noch höher. In erster Näherung kann dieser Untergrund durch eine externe Gegenspannung U_G kompensiert werden, wobei jedoch energieabhängige Schwankungen des Untergrunds innerhalb des Spektrums einen systematischen Fehler verursachen können. In der Tat nimmt die Elektronenstreuung mit abnehmender kinetischer Energie der Photoelektronen meistens leicht zu. Der dadurch bedingte Fehler bei unseren Messungen erweist sich jedoch in der Regel als vernachlässigbar; er ist in den He II-Spektren größer als in den He I-Spektren.

Zum Abschluß sollen zwei weitere mögliche Fehlerquellen kurz diskutiert werden:

Die umrissene Meßmethode für die relativen Bandenintensitäten beruht auf der unter konstanten Versuchsbedingungen geltenden Proportionalität zwischen der Zahl der emittierten Photoelektronen und dem zugehörigen Photoionisationsquerschnitt. Die im Spektrometer gemessenen Photoelektronenströme für die ein-

zelenen Ionisierungsprozesse sind jedoch nur dann proportional zu den Absolutzahlen der jeweiligen Photoelektronen, wenn die Durchlässigkeit des Analysators und die Empfindlichkeit des Elektronendetektors nicht von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängen. Während der Detektor die Photoelektronen verschiedener Energie gleichermaßen registriert, verhält sich nach den elektronenoptischen Gesetzen die Transmission des verwendeten Analysators proportional zur kinetischen Energie der Photoelektronen, wodurch eine Korrektur erster Ordnung für die Meßwerte erforderlich wird ⁴³. Effekte zweiter Ordnung treten bei sehr niedrigen Photoelektronenenergien auf (z.B. < 3 eV), bei denen ein Teil der Photoelektronen wegen Verunreinigungen und Feldverzerrungen im Analysator abgefangen wird. Die entsprechenden Meßwerte sind dann auch nach der Korrektur erster Ordnung noch zu klein.

Bei den Intensitätsmessungen muß weiterhin gewährleistet sein, daß neben den untersuchten Ionisierungsprozessen keine störenden Ionisierungen mit Photonen anderer Energie ablaufen. Diese Bedingung ist in unserem Fall erfüllt: Im He I-Betrieb enthält die von der Lichtquelle ausgesandte Strahlung zu mehr als 98% He I-Photonen und ist daher nahezu monochromatisch ¹. Im He II-Betrieb liefert die Lampe dagegen neben den He II-Photonen sehr viele andere Photonen (v.a. He I-Photonen), deren Energie jedoch so stark von der Energie der He II-Photonen abweicht, daß sie im interessierenden Bereich kein Signal ergeben und somit nicht stören.

3.2. Durchführung der Messungen

Bei der Messung der relativen Bandenintensitäten mit dem modifizierten PS 16-Spektrometer wurde im allgemeinen nach folgenden Konventionen verfahren:

Die Auflösung des Spektrometers wurde bei den integrierten He I-Spektren auf 40 meV und bei den integrierten He II-Spektren auf 200 meV eingestellt. Der Verzicht auf optimale Auflösung (He I 25 meV, He II 70 meV, jeweils bezogen auf die $2p_{1/2}$ -Bande von Argon ¹) diente zur Erhöhung der erreichbaren Intensität. Bei den verwendeten Probendrücken bewegten sich für organische Flüssigkeiten die maximalen Zählraten in den He I-Spektren bei etwa 1000 counts/sec und in den He II-Spektren bei etwa 40 counts/sec. Für Gase waren die Zählraten wegen des möglichen höheren Probendrucks meist um den Faktor 2 - 5 größer.

Vor jeder Messung wurden die Substanzreste von anderen Verbindungen durch Pumpen aus dem Spektrometer entfernt, bis das He I-Signal überall weniger als 10 counts/sec betrug. Nach dem Einfüllen der Probe wurde jeweils der Untergrund, der vor der ersten Bande im Spektrum auftrat, mit Hilfe einer externen Gegenspannung kompensiert. Um über eventuelle Schwankungen der Versuchsbedingungen zu mitteln, wurden die integrierten He I- und He II-Spektren für jede Verbindung mindestens fünfmal aufgenommen. Anfangs- und Endpunkt der Integration für die einzelnen Signale ließen sich im Zweifelsfall leicht aus den ent-

sprechenden Bandenspektren entnehmen. Die erhaltenen Meßwerte wurden zur Korrektur erster Ordnung jeweils durch die mittlere kinetische Energie der Photoelektronen dividiert ⁴³ (vgl. Abschnitt 3.1.). Die Standardabweichungen bei fünf Läufen betragen meist weniger als 5% und waren normalerweise in den He II-Spektren höher als in den He I-Spektren.

4. Ergebnisse

4.1. Winkelverteilung der Photoelektronen

Vor der Besprechung der numerischen Ergebnisse wird kurz die Winkelverteilung der Photoelektronen behandelt, die die Vergleichbarkeit der berechneten und gemessenen Bandenintensitäten beeinflusst:

Im Rahmen unseres Ansatzes sind nach (13) die berechneten totalen Photoionisierungsquerschnitte σ_n und die gemessenen differentiellen Photoionisierungsquerschnitte $d\sigma_n(90^\circ)$ einander proportional, so daß ihre relativen Werte für verschiedene Ionisierungsprozesse übereinstimmen. Experimentelle ^{11c,44-48} und verfeinerte theoretische ^{11bd,49-54} Untersuchungen zeigen jedoch, daß unsere Methode aufgrund der Näherung der ebenen Welle eine falsche Winkelverteilung der Photoelektronen liefert: Betrachtet man nämlich die differentiellen Photoionisierungsquerschnitte $d\sigma_n(\theta)$ in Abhängigkeit von dem Winkel θ zwischen einfallenden Photonen und emittierten Photoelektronen, so erhält man bei der Photoionisierung statistisch verteilter Gasmoleküle mit unpolarisiertem Licht keine einfache $\sin^2\theta$ -Funktion wie unserem Ansatz, sondern es tritt ein zusätzlicher Asymmetrieparameter β_n auf:

$$d\sigma_n(\theta) = \frac{\sigma_n}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta_n}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2\theta - 1 \right) \right] d\Omega \quad (32)$$

$$d\sigma_n(90^\circ) = \frac{\sigma_n}{4\pi} \left(1 + \frac{\beta_n}{4} \right) d\Omega \quad (33)$$

Der Asymmetrieparameter kann Werte zwischen -1 und +2 annehmen. Sein Einfluß auf die Ergebnisse verschwindet auch in den verfeinerten theoretischen Methoden bei der Mittlung über alle Emissionsrichtungen des Photoelektrons. Bei unserem Verfahren erscheinen daher die berechneten Werte für die totalen Photoionisierungsquerschnitte verlässlicher als für die differentiellen Photoionisierungsquerschnitte.

Offensichtlich wäre es zum Vergleich von Theorie und Experiment vorteilhaft, Messungen an uns nicht zugänglichen Spektrometertypen anderer Konstruktion heranzuziehen, bei denen die Intensitäten unabhängig von den Asymmetrieparametern sind ⁵⁵⁻⁵⁷. Da derartige Intensitätsmessungen jedoch bisher kaum publiziert wurden, sind wir zur Überprüfung unserer theoretischen Ergebnisse auf unsere eigenen Messungen angewiesen. Wir werden daher bei der folgenden Diskussion die Asymmetrieffekte in erster Näherung völlig vernachlässigen. Dies ist gerechtfertigt, falls die Asymmetrieparameter für verschiedene Ionisierungsprozesse gleich groß sind. In der Tat zeigen mehrere Moleküle im experimentell untersuchten He I-Bereich nur eine geringe Variation der einzelnen Asymmetrieparameter ^{11c}, so daß sich in diesen Fällen die relativen Werte der differentiellen und totalen Photoionisierungsquerschnitte nur wenig unterscheiden. Zur Interpretation der Intensitätsverschiebungen beim Übergang von He I- zu He II-Spektren ist die Näherung bereits anwendbar, wenn das Verhältnis der verschiedenen Asymmetrieparameter beim Übergang konstant bleibt. Generell muß man

jedoch festhalten, daß die Vernachlässigung der Asymmetrie-effekte in unserem Ansatz die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen beeinträchtigen kann (vgl. Abschnitt 5.2.3.).

4.2. Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Bandenintensitäten

Ein numerischer Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen ist auf Moleküle beschränkt, in deren Photoelektronenspektren die einzelnen Bänder hinreichend isoliert sind, um eine eindeutige Integration zu erlauben. Bei Spektren mit starker Bandenüberlappung lassen sich die theoretischen Vorhersagen dagegen nur mittelbar überprüfen, z.B. durch visuelle Beurteilung der Bandenintensitäten und ihrer Verschiebungen beim Übergang von He I- zu He II-Anregung.

In Tabelle 3 sind die nach den beschriebenen Methoden (vgl. Abschnitt 2.4. und 3.2.) berechneten und gemessenen Werte für die relativen Bandenintensitäten in den He I- und He II-Spektren von siebzehn Molekülen zusammengestellt, während in Tabelle 4 publizierte experimentelle Bandenintensitäten mit unseren theoretischen Ergebnissen verglichen werden. Die beiden Tabellen enthalten weiterhin die in der Literatur angegebenen vertikalen Ionisierungspotentiale und Zuordnungen für die einzelnen Banden. Die Numerierung der Symmetriesymbole beruht dabei auf der Verwendung eines Valenzbasissatzes; in den Molekülen mit C_{2v} -Symmetrie steht die σ_v -Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene. Die Literaturzitate beziehen sich in Tabelle 3 auf die Messung

der Ionisierungspotentiale und in Tabelle 4 auf die Messung der Bandenintensitäten.

Aus den Tabellen geht hervor, daß die berechneten Werte für die relativen Bandenintensitäten oft befriedigend mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Teilweise treten jedoch auch erhebliche Abweichungen auf: Wenn man z.B. die experimentellen Bandenintensitäten bei den untersuchten Molekülen jeweils nach ihrer Größe ordnet, so wird die erhaltene Reihenfolge durch die Rechnung in 26 Fällen richtig und in 17 Fällen falsch wiedergegeben (vgl. Tab. 3 und 4).

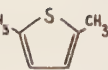
Die gefundenen Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment sind auf die starken Vereinfachungen zurückzuführen, die durch die verschiedenen Approximationen in unserem Ansatz enthalten sind (vgl. Abschnitt 2.1.). So liefert unser Verfahren bei niedrigen Photoelektronenenergien wegen der Näherung der ebenen Welle stets zu kleine Werte: Bei He I-Anregung und Ionisierungspotentialen über 18 eV sind die berechneten Werte in fünf von sieben Fällen um mehr als den Faktor 2 kleiner als die Meßwerte, obwohl diese ihrerseits wegen des Abfangens niederenergetischer Photoelektronen im Analysator möglicherweise zu niedrig sind (vgl. Abschnitt 3.1.). In dem genannten Energiebereich erweisen sich die Ergebnisse demnach als ziemlich unzuverlässig.

Bei entarteten Ausgangsorbitalen mit identischem Ionisierungspotential (zweifache Entartung bei π -MOs von linearen Molekülen und e-MOs von nichtlinearen Molekülen, dreifache Entartung

Table 3 Berechnete und gemessene Werte für die relativen Bandenintensitäten in He I- und He II-Photoelektronenspektren

Zustand	IP _{vert} /eV	Zuordnung	Relative Bandenintensität				Lit.
			HeI(th)	HeI(exp)	HeII(th)	HeII(exp)	
2	15.60	2σ _g	67	64 ± 3	42	58 ± 4	1
	16.98	1π _u	100	100	100	100	
	18.78	1σ _u	23	11 ± 3	42	25 ± 3	
3	14.01	3σ ⁻	100	74 ± 1	41	38 ± 1	1
	16.91	1π	61	100	100	100	
	19.72	2σ ⁻	8	18 ± 1	43	58 ± 1	
3 ₂	13.78	1π _g	66	86 ± 4	70	100	1
	17.59	1π _u	100	67 ± 6	100	89 ± 2	
	18.08	2σ _u	15	100	47	82 ± 1	
	19.40	2σ _g	2	11 ± 2	43	48 ± 1	
3 ₂	10.09	1π _g	89	99 ± 3	67	26 ± 4	1
	12.83	1π _u	100	100	100	100	
	14.47	2σ _u	25	80 ± 1	54	31 ± 3	
	16.19	2σ _g	16	18 ± 2	27	28 ± 3	
2 ⁰	12.62	1b ₁	71	59 ± 4	66	92 ± 4	58
	14.74	2a ₁	100	74 ± 4	78	100	
	18.51	1b ₂	35	100	100	94 ± 2	
2 ^S	10.47	1b ₁	99	68 ± 2	61	30 ± 4	58
	13.33	2a ₁	100	79 ± 1	67	63 ± 6	
	15.47	1b ₂	87	100	100	100	

Fortsetzung Tabelle 3

Molekül	IP _{vert} /eV	Zuordnung	Relative Bandenintensität				Li
			HeI(th)	HeI(exp)	HeII(th)	HeII(exp)	
<chem>NH3</chem>	10.88	2a ₁	60	23 ± 1	36	42 ± 2	
	16.0	1e	100	100	100	100	
<chem>PH3</chem>	10.60	2a ₁	43	47 ± 1	23	39 ± 1	
	13.6	1e	100	100	100	100	
	19.0	1a ₁			10	15	
	8.57	1a ₂	88	98 ± 3	96	98 ± 2	
	10.72	2b ₁	100	100	100	100	
	8.21	1a ₂	100	100	100	71 ± 4	
	9.20	2b ₁	72	89 ± 4	100	100	
	8.88	1a ₂	100	100	100	76 ± 5	
	10.31	2b ₁	60	84 ± 2	88	100	
	8.09	1a ₂	100	94 ± 2	100	100	
	8.93	2b ₁	100	100	75	67 ± 6	
<chem>(CH3)2O</chem>	10.04	2b ₁	35	44 ± 1	31	40 ± 2	
	11.91	4a ₁	37	38 ± 1	36	49 ± 2	
	13.43	3b ₂	100	100	100	64 ± 2	
	14.2	1a ₂					
	16.5	2b ₂	90	78 ± 2	84	100	
		1b ₁					

setzung Tabelle 3

Spektrallinie	IP _{vert} /eV	Zuordnung	Relative Bandenintensität				Lit.
			HeI(th)	HeI(exp)	HeII(th)	HeII(exp)	
H ₃ ⁺ 2S	8.71	2b ₁	100	100	63	33 ± 2	60
	11.28	4a ₁	83	90 ± 2	69	66 ± 3	
	12.68	3b ₂	73	92 ± 1	100	100	
O	10.57	2b ₁	46	95 ± 1	84	100	61
	11.7	4a ₁	100	100	100	80 ± 3	
S	9.00	2b ₁	55	47 ± 1	43	20 ± 3	
	11.30	2b ₂	100	100	100	100	
	11.86	4a ₁					
F ₆	10.12	2e _{1g}	100	100	100	100	62
	12.77	2a _{2u}	27	28 ± 1	37	39 ± 2	

Tabelle 4 Theoretische und teilweise experimentelle Werte für die
relativen Bandenintensitäten im Photoelektronenspektrum

Molekül	Anregung	IP _{vert} /eV	Zuordnung	Relative Bandenintensität			Lit.
				th.	exp.	exp.	
N ₂	He I	15.60	1σ _g	87	84	88	85
		16.98	1π _u	100	100	100	86
		18.75	1σ _u	13	13	11	
CO	He I	14.01	3σ	100	100		84
		16.91	1π	81	88		
		19.72	2σ	6	16		
HCl	He I	12.79	1π	100	100		85
		16.62	2σ	36	36		
Cl ₂	He I	11.89	1π _u	89	100	100	86
		14.33	1π _u	100	94	96 ± 6	86
		15.97	2σ _u	21	24	24 ± 6	
CO ₂	He I	13.78	1π _u	98	94	95 ± 6	84
		17.59	1π _u	100	93	94 ± 6	87
		18.08	2σ _u	15	100	100	
		19.40	2σ _u	0	10	11 ± 6	
N ₂ O	He I	12.89	1π	100	100	100	84
		16.38	2σ	55	50		
		18.23	1π	50	51		
		20.11	3σ	0	30		
H ₂ O	He I	12.62	1σ ₁	71	78		86
		14.74	1σ ₂	100	100		
		18.51	1σ ₃	36	40		
CH ₄	He II	14.35	1σ ₂	100	100		8
		22.91	1σ ₃	13	14		
SiH ₄	He II	12.82	1σ ₂	100	100		86
		18.17	1σ ₃	8	16		

bei t-MOs) sind die berechneten Photoionisierungsquerschnitte für jedes entartete Orbital gleich groß. In den beiden Tabellen sind daher für entartete Orbitale stets die berechneten und gemessenen Gesamtintensitäten der betreffenden zwei bzw. drei Orbitale aufgeführt. Wenn man von He I-Ionisierungen mit Ionisierungspotentialen über 18 eV absieht (vgl. oben), so findet man sowohl bei den theoretischen als auch bei den experimentellen Werten im He I- und He II-Bereich, daß die relativen Bandenintensitäten nur selten um mehr als den Faktor 2 von den entsprechenden Orbitalentartungen abweichen. Dies ist mit der bisher in der UV-Photoelektronenspektroskopie üblichen Annahme vereinbar, daß die relativen Bandenintensitäten sich proportional zu den Orbitalentartungen verhalten^{1,5,6}.

Beim Übergang von den He I- zu den He II-Spektren treten oft signifikante Intensitätsverschiebungen auf, die normalerweise in den Rechnungen besser wiedergegeben werden als die relativen Bandenintensitäten innerhalb des He I- oder He II-Spektrums: So wird bei dreizehn der siebzehn in Tabelle 3 aufgeführten Moleküle die Richtung der experimentellen Intensitätsverschiebungen im wesentlichen korrekt vorhergesagt. Zur Deutung dieser Verschiebungen untersuchen wir in der folgenden Diskussion zunächst die Energieabhängigkeit der Photoionisierungsquerschnitte in unserem Ansatz. Danach werden mit den dabei hergeleiteten Konzepten die bei den einzelnen Molekülen beobachteten Intensitätseffekte interpretiert.

5. Diskussion

5.1. Energieabhängigkeit der Photoionisierungsquerschnitte

Im Rahmen unseres Ansatzes gilt für den totalen Photoionisierungsquerschnitt σ_n (14) folgende Beziehung:

$$\sigma_n = A p_n \left[\sum_a Q_a + \sum_{a < b} Q_{ab} \right] / E_{ph} \quad (34)$$

$$p_n / E_{ph} = k_n / \omega = \sqrt{2m_e (E_{ph} - IP_n)} / E_{ph} \quad (35)$$

Dabei ist A eine Konstante, E_{ph} die eingestrahlte Photonenenergie und IP_n das Ionisierungspotential des n-ten Ionisierungsprozesses. Um die Energieabhängigkeit der Photoionisierungsquerschnitte zu untersuchen, muß man im allgemeinen jede Größe p_n , $1/E_{ph}$, Q_a und Q_{ab} in (34) getrennt betrachten:

Der Impuls p_n des freien Photoelektrons wird während der störungstheoretischen Behandlung über die Zustandsdichte im Kontinuum der ebenen Wellen in (34) eingeführt. Die Proportionalität der Photoionisierungsquerschnitte σ_n zu den Impulsen p_n ist somit eine unmittelbare Folge der Näherung der ebenen Welle; sie wäre bei einer anderen Wahl für die Wellenfunktionen des Endzustandes nicht gegeben^{11d}. Sie trägt mit dazu bei, daß die berechneten Photoionisierungsquerschnitte mit abnehmender Photoelektronenenergie gegen Null gehen. Die indirekte Proportionalität der Photoionisierungsquerschnitte σ_n zur eingestrahlten Photonenenergie E_{ph} beeinflußt die relativen Werte der Photoionisierungsquerschnitte bei einer gegebenen Photonenenergie

gie nicht, sondern deutet lediglich auf einen Abfall ihrer absoluten Werte mit zunehmender Photonenenergie.

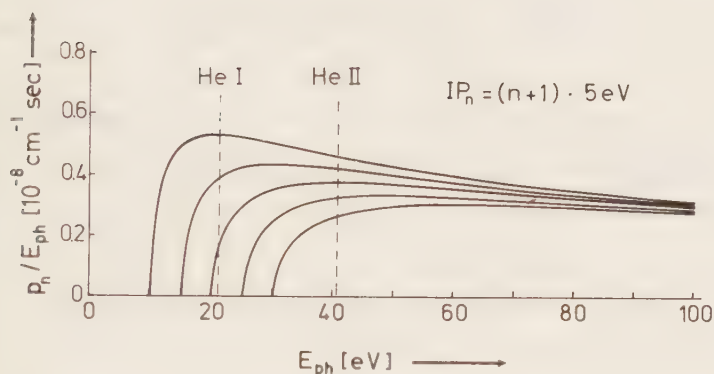


Abb. 2 Darstellung der Quotienten p_n / E_{ph} als Funktion der Photonenenergie E_{ph} für verschiedene Ionisierungspotentiale IP_n .

In Abbildung 2 sind für verschiedene Werte des Ionisierungspotentials die Quotienten p_n / E_{ph} (35) in Abhängigkeit von der Photonenenergie graphisch dargestellt. Nach einem stufenähnlichen Anstieg zeigen die Funktionen jeweils eine monotone Abnahme von der Stelle an, bei der die Photonenenergie doppelt so groß wie das betreffende Ionisierungspotential ist. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Quotienten p_n / E_{ph} bei hohen Photonenenergien ($E_{ph} \gg IP_n$) nur einen geringen Einfluß auf die

relativen Werte der verschiedenen Photoionisierungsquerschnitte ausüben. Dies gilt auch bei niedrigen Photonenenergien, sofern die Ionisierungspotentiale der untersuchten Ionisierungsprozesse einander sehr ähnlich sind ($E_{ph} \gg IP_n - IP_m$).

Die definitionsgemäß positiven Einzentrenterme Q_a (15) setzen sich aus den Beiträgen $c_{av}^2 M_{av} M_{av}^*$ der Basis-AOs ϕ_{av} zusammen, die wegen ihrer Proportionalität zum Betragsquadrat $M_{av} M_{av}^*$ der AO-Übergangsmomente energieabhängig sind. Die Größen $M_{av} M_{av}^*$ sind dem Photoionisierungsquerschnitt des betreffenden Basis-AOs proportional. Sie beschreiben die Abhängigkeit der Einzentrenterbeiträge von der Natur des Elements a , an dem das Basis-AO lokalisiert ist, und von dem AO-Typ ν (unterschiedliches Verhalten von s-, p- und d-Elektronen etc.).

In Abbildung 3 sind für die Valenz-AOs einiger Nichtmetallelemente die Größen $M_{av} M_{av}^*$ in Abhängigkeit von der Photoelektronenenergie gezeichnet. Zwei Punkte fallen dabei besonders auf:

Die Funktionen $M_{av} M_{av}^*$ sind für verschiedene AO-Typen ν stets von der gleichen Größenordnung, unterscheiden sich jedoch in ihrer Energieabhängigkeit: So beobachtet man bei den 3s-AOs und in geringerem Ausmaß auch bei den 2s- und 3p-AOs ein starkes Absinken der Größen $M_{av} M_{av}^*$ mit steigender Photoelektronenenergie, das auf sich kompensierende Terme im Zähler der Formeln für die entsprechenden Übergangsmomente zurückzuführen ist (vgl. Tab. 1).

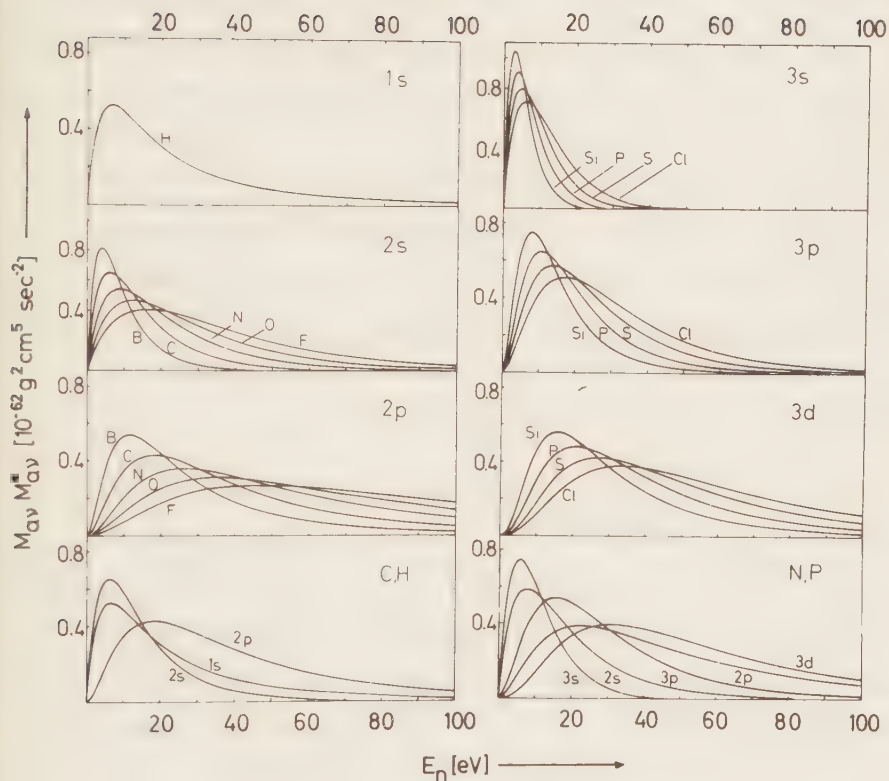


Abb. 3 Darstellung der Betragsquadrate $M_{av} M_{av}^*$ als Funktion der Photoelektronenenergie E_n für verschiedene Valenz-AOs (Der Ordinatenmaßstab variiert leicht).

Vergleicht man dagegen die Betragsquadrate $M_{av} M_{av}^*$ für den gleichen AO-Typ ν und verschiedene Elemente a (z.B. $2p$ -AOs von Bor bis Fluor), so stellt man fest, daß sich das Maximum der Funktionen mit steigender Kernladungszahl nach höheren Photoelektronen-

energien verschiebt. Dies steht im Einklang mit den qualitativen Konzepten der Überlappung und der Impulsverteilung (vgl. Abschnitt 2.3.1. und 2.3.2.): Mit zunehmender Kernladungszahl verringert sich die räumliche Ausdehnung des betreffenden AOs, so daß die optimale Überlappung mit der ebenen Welle des Photoelektrons bei kürzeren Wellenlängen (höheren Energien) des Photoelektrons auftritt. Andererseits verschiebt sich wegen der steigenden Bindungsenergie des Photoelektrons die Impulsverteilung im Ausgangsorbital nach höheren Impulsen hin, was zu einer zunehmenden Wahrscheinlichkeit für die Emission höherenergetischer Photoelektronen führt.

Die Zweizentrensterme Q_{ab} (24) setzen sich aus den Zweizentrenbeiträgen $\tilde{c}_{av} \tilde{c}_{b\lambda} M_{av} M_{b\lambda}^* I_{\nu\lambda}^Z$ der AO-Kombinationen $\phi_{av} \phi_{b\lambda}$ zusammen, deren Energieabhängigkeit jeweils in dem Produkt $M_{av} M_{b\lambda}^*$ der betreffenden Übergangsmomente (vgl. oben) und in den Interferenzfunktionen $I_{\nu\lambda}^Z$ enthalten ist. In Abbildung 4 sind die Interferenzfunktionen für alle relevanten AO-Kombinationen gezeichnet; sie zeigen einen oszillierenden, gedämpften Verlauf.

Bei großem Argument $k_n R_{ab}$, d.h. bei hohen Wellenzahlen k_n und/oder hohen Kernabständen R_{ab} , weisen alle Interferenzfunktionen sehr kleine Werte auf, wobei die Funktionen für π -Kombinationen schneller gegen Null gehen als für σ -Kombinationen. Mit steigender Photoelektronenenergie sinkt demnach der Einfluß der Zweizentrensterme auf die Photoionisierungsquerschnitte. Bei der Behandlung von Bandenintensitäten in der ESCA-Photoelektronen-

spektroskopie (Anregung mit Röntgenphotonen über 1000 eV) erscheint somit die völlige Vernachlässigung der Zweizentren-terme gerechtfertigt, die einem kürzlich publizierten semi-empirischen Ansatz für ESCA-Intensitäten zugrunde liegt ^{11e}.

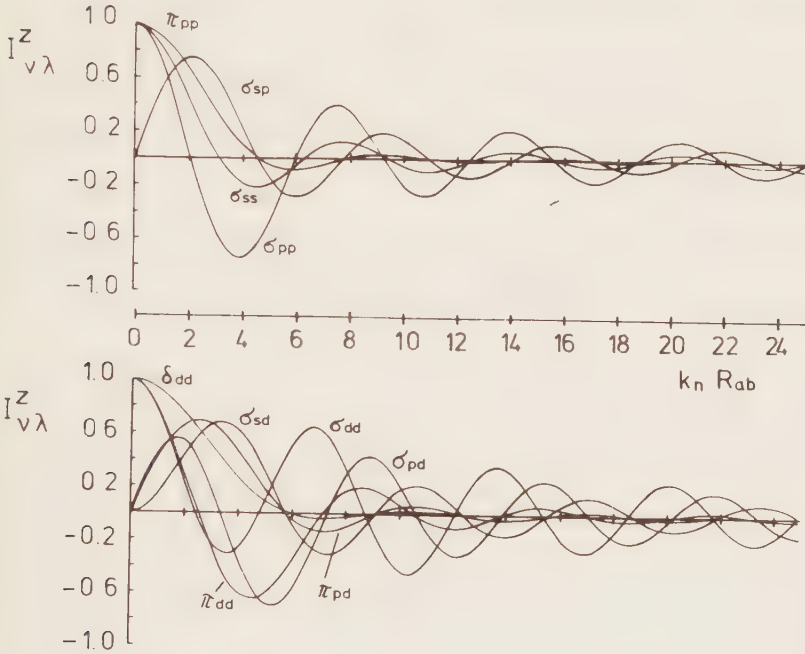


Abb. 4 Darstellung der Interferenzfunktionen $I_{\nu\lambda}^Z$ in Abhängigkeit vom Argument $k_n R_{ab}$. Die Funktionswerte sind bei den σ_{sp} -, σ_{pd} - und π_{pd} -Kombinationen mit 1 und bei der σ_{sd} -Kombination mit (-1) multipliziert worden (vgl. Tab.2).

Für A0-Kombinationen zwischen Basis-A0s gleichen Typs, die an verschiedenen Atomen der gleichen Kernladungszahl lokalisiert sind, (z.B. π_{pp} -Kombinationen zwischen zwei Kohlenstoffatomen), gibt die Interferenzfunktion $I_{\nu\lambda}^Z$ das Verhältnis des betreffenden

Zweizentrenbeitrags $q_{\nu\nu}$ und Einzentrenbeitrags q_{ν} der beiden AOs an:

$$I_{\nu\nu}^Z = q_{\nu\nu} / q_{\nu} \quad (36)$$

Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, daß in diesem Fall auch bei niedrigen Werten des Arguments $k_n^{R_{ab}}$ der Zweizentrenbeitrag stets kleiner als der Einzentrenbeitrag ist. Bei der Summierung über alle Beiträge erweist sich entsprechend die Summe der Einzentrenterme meist als größer als die Summe der Zweizentrenterme.

Auf der Grundlage der geschilderten Überlegungen zur Energieabhängigkeit der Photoionisierungsquerschnitte besprechen wir im nächsten Abschnitt im einzelnen die Intensitätsverschiebungen beim Übergang von den He I- zu den He II-Spektren der untersuchten Moleküle. Bei den verwendeten Photonenenergien von 21.22 eV (He I) und 40.81 eV (He II) und den für die obersten Valenzorbitale typischen Ionisierungspotentialen von 8 eV bis 15 eV liegen die auftretenden Photoelektronenenergien für He I-Anregung zwischen 6 eV und 13 eV und für He II-Anregung zwischen 26 eV und 33 eV. In diesen Energiebereichen zeigt sich bei den expliziten Rechnungen, daß die Quotienten p_n/E_{ph} die Änderungen der relativen Werte für die Photoionisierungsquerschnitte in der Regel nur geringfügig beeinflussen. Dagegen kann man die beobachteten Intensitätsverschiebungen normalerweise mit entsprechenden Änderungen der Ein- und/oder Zweizentrenterme korrelieren, oft sogar mit der Änderung eines einzelnen Terms.

5.2. Intensitätsunterschiede zwischen He I- und He II-Spektren

5.2.1. Einzentreneffekte

Unterschiedliche relative Bandenintensitäten in He I- und He II-Spektren lassen sich besonders dann durch unterschiedliche Einzentrenterme erklären, wenn das untersuchte Molekül aus verschiedenen Elementen besteht bzw. Heteroatome enthält (voneinander abweichende Energieabhängigkeit für die Übergangsmomente der populierte Basis-AOs) und wenn die betreffenden MOs stark an einzelnen Atomen im Molekül lokalisiert sind (einsame Elektronenpaare mit niedrigen Zweizentrentermen). Wir diskutieren zunächst Einzentreneffekte bei 2p-Elektronen:

Im He I-Bereich sinken die Übergangsmomente der 2p-AOs innerhalb der zweiten Periode von Bor bis Fluor beträchtlich. Wenn man zum He II-Bereich überwechselt, steigen die Übergangsmomente der 2p-AOs bei den elektronegativeren Elementen relativ zu Bor und Kohlenstoff stark an, wobei der Zuwachs von Stickstoff über Sauerstoff zu Fluor zunimmt (vgl. Abb.3). Dieser Trend läßt sich mit dem qualitativen Konzept der Überlappung auf die unterschiedliche Größe der 2p-AOs zurückführen: Die relativ langwelligen He I-Photoelektronen ergeben mit den räumlich ausgedehnten 2p-AOs von Bor und Kohlenstoff optimale Überlappung, während die kürzerwelligen He II-Photoelektronen auch mit den kleineren 2p-AOs von Sauerstoff und Fluor eine gute Überlappung liefern. Aufgrund der beschriebenen Energieabhängigkeit der Übergangsmomente ist zu erwarten, daß die

Einzentrenterme und entsprechend auch die Photoionisierungsquerschnitte von MOs mit hoher Population c_{a2p}^2 an Stickstoff, Sauerstoff und Fluor beträchtlich anwachsen, wenn man von He I- zu He II-Anregung übergeht. Dies wird durch folgende Beispiele belegt:

In dem Photoelektronenspektrum von Kohlenmonoxid wird die erste Bande einem σ -MO zugeordnet, das weitgehend am Kohlenstoffatom lokalisiert ist (CNDO/2: $c_{C2s}^2 = 0.36$, $c_{C2p}^2 = 0.43$, $c_{O2p}^2 = 0.21$), und die zweite Bande einem entarteten π -MO mit hoher Elektronendichte am Sauerstoffatom (CNDO/2: $c_{C2p}^2 = 0.30$, $c_{O2p}^2 = 0.70$). Der experimentell beobachtete, signifikante Intensitätsabfall der ersten Bande relativ zur zweiten Bande im He II-Spektrum (vgl. Tab. 3 und Abb. 5) läßt sich auf die Änderungen der energieabhängigen Einzentrenterme zurückführen: Beim Übergang von He I- zu He II-Anregung nimmt nämlich die Summe der Einzentrenbeiträge zum Photoionisierungsquerschnitt beim σ -MO wegen der hohen Population der Kohlenstoff-AOs ab, während sie beim π -MO wegen der hohen Population der Sauerstoff-AOs stark zunimmt. Diese Interpretation steht im Einklang mit den Spektren des isoelektronischen Stickstoffmoleküls, bei dem aufgrund des Fehlens entsprechender Einzentreneffekte nur geringe Intensitätsverschiebungen der beiden obersten Banden gemessen werden (vgl. Tab. 3).

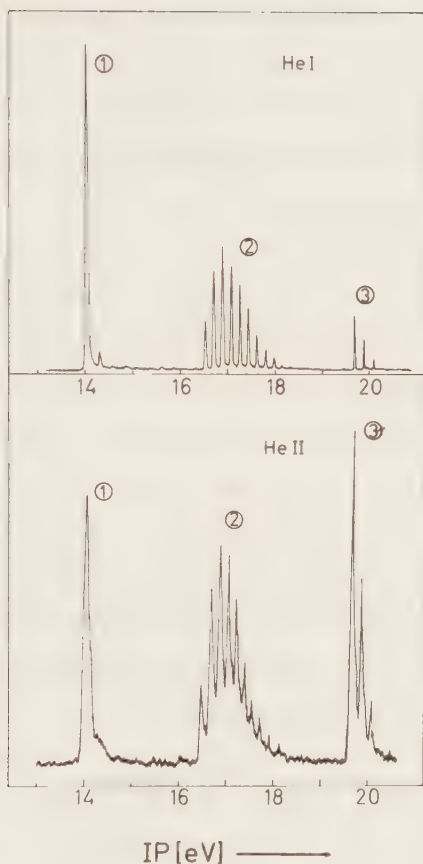


Abb. 5 He I- und He II-Spektren von Kohlenmonoxid (korrigierte Peakhöhen, vgl. Abschnitt 3.2.).

Bei den Heterocyclen Pyrrol und Furan findet man in Übereinstimmung von Theorie und Experiment (vgl. Tab. 3), daß die zweite Bande ($2 b_1 \pi$ -MO, hohe 2p-Population am Heteroatom) in den He I-Spektren weniger intensiv ist als die erste Bande ($1a_2 \pi$ -MO, Knoten am Heteroatom) und beim Übergang zu den

He II-Spektren beträchtlich an Intensität gewinnt. Diese Intensitätszunahme der zweiten Bande ist durch die Steigerung des Einzentrenbeitrages vom Heteroatom bedingt. Wie theoretisch zu erwarten, tritt beim homologen Cyclopentadien keine derartige Intensitätsverschiebung auf.

Ionisierungen von einsamen Elektronenpaaren an Sauerstoff oder Fluor liefern im He II-Spektrum stets intensivere Signale als im He I-Spektrum: Dies zeigt sich beispielsweise an der ersten Bande in den Spektren von Wasser, Dimethyläther und Oxiran, die jeweils einem einsamen Elektronenpaar an Sauerstoff mit $b_1 \pi$ -Symmetrie zuzuordnen ist (vgl. Tab. 3). Vergleicht man das He II-Spektrum von Hexafluorobenzol mit seinem He I-Spektrum, so beobachtet man neben der Verstärkung des Signals bei 16.3 eV (einsame Elektronenpaare an Fluor) auch eine beträchtliche Intensitätsabnahme (vgl. Tab. 3) der ersten Bande ($2e_{1g} \pi$ -MO, CNDO/2: $\sum c_{F2p}^2 = 0.28$) relativ zur zweiten Bande ($2a_{2u} \pi$ -MO, CNDO/2: $\sum c_{F2p}^2 = 0.70$). Analog ist bei Tetrafluoroäthylen die erste Bande ($1b_{1u} \pi$ -MO, vorwiegend an den Kohlenstoffatomen lokalisiert) im He II-Spektrum um 50 % schwächer als im He I-Spektrum, relativ zu den übrigen Banden (σ -MOs, hauptsächlich an den Fluoratomen lokalisiert)⁶⁹.

Bei Molekülen, die Elemente der dritten Periode enthalten, muß man die Einzentreneffekte der 3s- und 3p-Elektronen berücksichtigen: Im Einklang mit dem qualitativen Konzept der Überlappung (vgl. Abschnitt 2.3.1.) sind die Übergangsmomente der

ziemlich diffusen 3s- und 3p-AOs im He I-Bereich größer als im He II-Bereich. Der starke Abfall der Übergangsmomente mit steigender Photoelektronenenergie ist aus Abbildung 3 ersichtlich; er ist für 3s-Elektronen besonders ausgeprägt.

Als Folge dieser Energieabhängigkeit sollten sich die relativen Bandenintensitäten von MOs, die hauptsächlich aus 3s- und 3p-Anteilen aufgebaut sind, beim Übergang von He I- zu He II-Anregung beträchtlich verringern. Die folgenden experimentellen Intensitätsverschiebungen lassen sich mit dieser Annahme erklären:

In den He II-Spektren ist die relative Intensität von Banden, die der Ionisierung einsamer 3p-Elektronenpaare an Phosphor und Schwefel zugeschrieben werden, wesentlich geringer als in den He I-Spektren. Dies gilt unter anderem für die erste Bande in den Spektren von Phosphortrifluorid ⁷⁰, Schwefelkohlenstoff ^{11a}, Schwefelwasserstoff, Dimethylsulfid und Thiiran (vgl. Tab. 3 und Abb. 6). Weiterhin sinkt für Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen beim Übergang vom He I- zum He II-Spektrum die Intensität der zweiten Bande (2b₁ π-MO, hohe 3p-Population am Schwefel) relativ zur ersten Bande (1a₂ π-MO, Knoten am Schwefel). Das niedrige Übergangsmoment für die 3s-AOs im He II-Bereich ist für die äußerst geringe Intensität der untersten Bande im He II-Spektrum von Silan, Phosphan und Schwefelwasserstoff ^{11a} verantwortlich (1a₁ MO, CNDO/2: $c_{Si3s}^2 = 0.54$, $c_{P3s}^2 = 0.65$, $c_{S3s}^2 = 0.76$), ebenso wie das niedrige

Übergangsmoment für das $2s\text{-}A_0$ von Kohlenstoff im He II-Bereich zur niedrigen Intensität der $1a_1$ -Bande von Methan im He II-Spektrum beiträgt (vgl. Tab. 4).

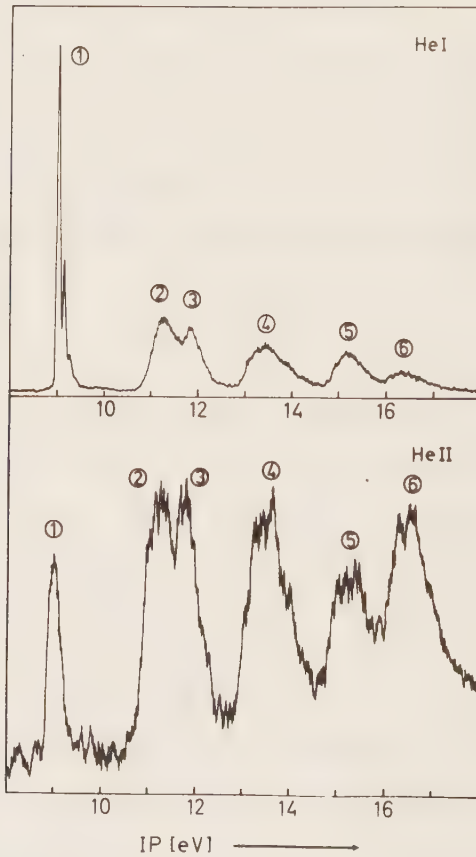


Abb. 6 He I- und He II-Spektrum von Thiiran.

Aus der bisherigen Diskussion geht hervor, daß die Übergangsmomente der 2p-AOs und der 3p-AOs sich in ihrer Energieabhängigkeit stark unterscheiden: So beträgt beispielsweise für ein typisches Ionisierungspotential von 10 eV das Verhältnis $M_{av}(\text{He II})/M_{av}(\text{He I})$ der Übergangsmomente bei He II- und He I-Anregung 0.75 für das 3p-AO von Schwefel, 0.97 für das 2p-AO von Kohlenstoff und 1.44 für das 2p-AO von Sauerstoff. Relativ zum 2p-Einzentrenbeitrag von Kohlenstoff sinkt demnach beim Übergang von He I- zum He II-Spektrum der 3p-Einzentrenbeitrag von Schwefel, während der 2p-Einzentrenbeitrag von Sauerstoff ansteigt. Als Folge dieser Energieabhängigkeit zeigen die Banden, die einsamen Elektronenpaaren an Sauerstoff und Schwefel zuzuordnen sind, entgegengesetzte Intensitätsverschiebungen beim Übergang zum He II-Spektrum, wie man anhand der homologen Verbindungspaare Wasser/Schwefelwasserstoff, Dimethyläther/Dimethylsulfid, Oxiran/Thiiran und Furan/Thiophen nachprüfen kann (vgl. Tab. 3). Zur Illustration zeigt Abbildung 7 die Intensitätsverschiebungen bei den beiden obersten Banden von Furan und Thiophen, wobei jeweils die zweite Bande dem einsamen Elektronenpaar entspricht.

Explizite Formeln für die Übergangsmomente der Valenz-AOs aus der vierten oder einer noch höheren Periode sind in unserem Ansatz nicht hergeleitet worden. Wenn man jedoch vom Konzept der Überlappung zwischen dem Ausgangsorbital und der ebenen Welle des Photoelektrons ausgeht, ist zu erwarten, daß die Übergangsmomente für diese verhältnismäßig diffusen AOs mit

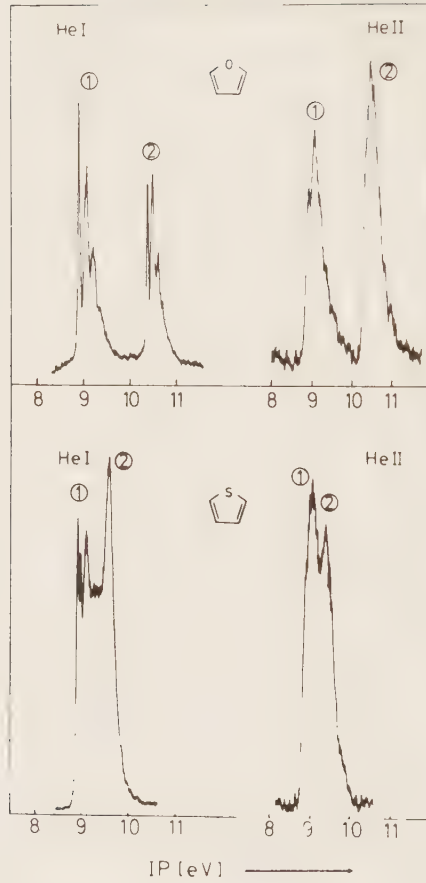


Abb. 7 Ausschnitt aus den He I- und He II-Spektren von Furan und Thiophen.

steigender Photoelektronenenergie ähnlich stark abfallen wie für die 3s- und 3p-AOs. Mit dieser Annahme kann man die beobachteten Intensitätsverschiebungen bei Edelgasfluoriden leicht durch Einzentreneffekte deuten: So gewinnen beim Übergang vom He I- zum He II-Spektrum des Xenondifluorids die beiden Banden

bei 13.65 eV und 14.35 eV, die einem σ_g - bzw. π_g -MO zugeordnet werden, signifikant an Intensität ⁷. Einer ab initio-Rechnung ⁷¹ zufolge liefern die 2p-AOs der Fluoratome bei dem σ_g - und π_g -MO 91 % bzw. 100 % der Gesamtelektronendichte, bei den übrigen relevanten MOs dagegen nur 41 %, 59 % und 67 %. Die Intensitätszunahme der beiden Banden im He II-Spektrum läßt sich somit auf die hohe Population der Fluor-AOs und die niedrige Population der Xenon-AOs zurückführen. Analog sind die Intensitätsverschiebungen bei Xenontetrafluorid ⁷², Xenonhexafluorid ⁷² und Kryptondifluorid ⁷³ zu erklären.

5.2.2. Zweizentreneffekte

Da die Zweizentrenterme in der Regel beträchtlich kleiner als die Einzentrenterme sind (vgl. Abschnitt 5.1.), üben sie seltener einen bestimmenden Einfluß auf die Photoionisierungsquerschnitte aus. Sie können besonders dann eine ausschlaggebende Rolle spielen, wenn die Einzentrenterme in den verschiedenen MOs ähnlich groß sind (beispielsweise beim Fehlen von Heteroatomen) und wenn sich die räumliche Verteilung der Bindungselektronen in den MOs stark unterscheidet. Für das Vorzeichen der Zweizentrenterme gilt in dem untersuchten Energiebereich die Regel (vgl. Abschnitt 2.3.3.), daß bei benachbarten Atomen bindende AO-Wechselwirkungen einen positiven und anti-bindende AO-Kombinationen einen negativen Beitrag liefern. Wir diskutieren drei Beispiele:

In den He I-Spektren von Stickstoff, Kohlenmonoxid (vgl. Abb.5), Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff ist die unterste Bande (antibindendes σ -MO) sehr schwach, was im Rahmen unseres Ansatzes durch die hohen negativen Zweizentrenbeiträge der antibindenden σ_{ss} -Kombinationen bedingt ist. Beim Übergang zu den He II-Spektren nimmt jeweils die relative Intensität dieser Bande stark zu (vgl. Tab. 3), weil bei den höheren He II-Photoelektronenenergien die Absolutwerte der negativen Zweizentrensterme stark absinken und ihren Einfluß auf die Photoionisierungsquerschnitte weitgehend verlieren (vgl. Abschnitt 5.1.). Obwohl die geschilderten Intensitätsverschiebungen signifikant sind und plausibel erklärt werden können, muß man berücksichtigen, daß außer bei Schwefelkohlenstoff die Ergebnisse im He I-Bereich nicht völlig zuverlässig sind, weil die betreffenden Ionisierungspotentiale oberhalb von 18 eV liegen (vgl. Abschnitt 4.2.).

Bei konjugierten π -Systemen erwartet man theoretisch, daß die relative Intensität der π -Banden in den He I-Spektren parallel zur Bindungsstärke der π -MOs steigt, da die Zunahme der Zweizentrensterme die Abnahme der Einzentrensterme überkompensieren sollte. Durch die Auswertung der Bandenflächen in den publizierten He I-Spektren läßt sich dieser Trend für die linearen Moleküle Dicyan¹, Cyanacetylen¹, Dicyanacetylen⁷⁴, Chloracetylen⁷⁵ und Chlorcyan⁷⁶ bestätigen.

In den gesättigten Dreiringen Cyclopropan, Oxiran und Thiiran kann eines der MOs als internes σ -MO klassifiziert werden^{77,78},

bei dem die Bindungselektronen in einem kleinen Gebiet nahe der Ringmitte konzentriert sind. Nach dem qualitativen Konzept der Überlappung zwischen dem Ausgangsorbital und der ebenen Welle des Photoelektros (vgl. Abschnitt 2.3.1.) sollten wegen der geringen Ausdehnung der Bindungswolke die Zweizentrenterme des internen σ -MOs im He I-Bereich niedrig und im He II-Bereich hoch sein, so daß eine signifikante Intensitätszunahme der be-

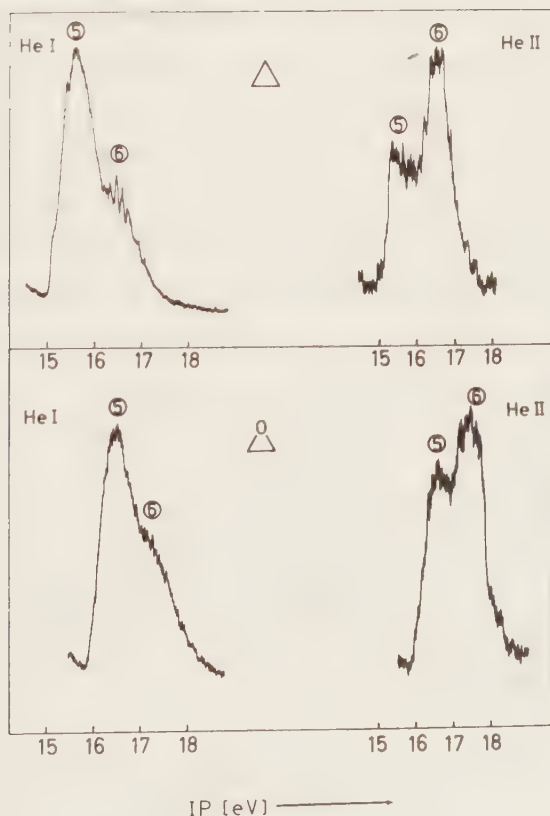


Abb. 8 Ausschnitt aus den He I- und He II-Spektren von Cyclopropan und Oxiran.

treffenden Bande beim Übergang zu He II-Anregung resultiert. In den Photoelektronenspektren der Dreiringe (vgl. Abb. 6 und 8) wird eine derartige Intensitätssteigerung jeweils für Bande (6) beobachtet, die somit dem internen σ -MO zugeordnet werden kann (vgl. Abschnitt 5.3.).

Bei den expliziten Rechnungen stellt man oft fest, daß die Einzentrenterme und die Zweizentrenterme entgegengesetzte Effekte hervorbringen. Manchmal besteht in diesen Fällen eine befriedigende Korrelation zwischen den experimentellen Bandenintensitäten und den Einzentrentermen, die durch die Zweizentrenterme gestört wird. Dies trifft vor allem für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu (vgl. Abschnitt 5.2.3.), aber auch für andere einfache Moleküle: Im Photoelektronenspektrum von Ammoniak beispielsweise gewinnt beim Übergang zu He II-Anregung die erste Bande ($2a_1$ MO, einsames Elektronenpaar an Stickstoff) relativ zur zweiten Bande ($1e$ MO, σ -NH-bindend) an Intensität (vgl. Tab. 3). Diese Verschiebung wird durch die Änderung der Einzentrenterme richtig wiedergegeben, die in der Rechnung jedoch durch entgegengesetzte Zweizentreneffekte überkompensiert wird. Angesichts dieses und ähnlicher Beispiele ist es nicht ausgeschlossen, daß unsere Methode die Rolle der Zweizentrenterme überschätzt.

5.2.3. π - und σ -Ionisierungen

Bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind die relativen Photoionisierungsquerschnitte von π - und σ -MOs von Interesse. Experimentell findet man bei Verbindungen wie Äthylen, Benzol

und Cyclopentadien, daß die relativen Intensitäten der π - und σ -Banden sowohl in den He I- als auch in den He II-Spektren einander ziemlich ähnlich sind bzw. sich wie die betreffenden Orbitalentartungen verhalten^{59,62,69,79}. Bedeutende Intensitätsverschiebungen zwischen den He I- und He II-Spektren treten meist nicht auf.

Die berechneten Einzentrenterme sind mit diesem experimentellen Befund gut vereinbar. Dagegen sind in der Regel die Zweizentren-terme für die σ -MOs im He I-Bereich kleiner als für die π -MOs und im He II-Bereich größer. Dadurch wird -im Gegensatz zum Experiment- eine merkliche Intensitätszunahme der σ -Banden relativ zu den π -Banden beim Übergang zum He II-Spektrum vorhergesagt. Allerdings bleiben die berechneten Photoionisierungsquerschnitte für π - und σ -MOs stets von der gleichen Größenordnung. Unsere Rechnungen bieten somit eine weitere Bestätigung dafür, daß die beiden für Benzol postulierten⁸⁰ σ -Banden mit Ionisierungspotentialen zwischen 10 eV und 11 eV und relativen Intensitäten von weniger als 0.5 % nicht existieren¹.

Die geschilderten Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment sind möglicherweise auf die unterschiedliche Winkelverteilung der Photoelektronen bei π - und σ -Ionisierungen zurückzuführen (vgl. Abschnitt 4.1.): Der Asymmetrieparameter β_n hängt bei der Ionisierung von Atomen unmittelbar von der Bahndrehimpulsquantenzahl l des betreffenden AOs ab⁴⁹. Da sich bei linearen Molekülen die Bahndrehimpulskomponenten der π - und σ -MOs in

Richtung der Molekülachse um eine Einheit unterscheiden, erwartet man in Analogie zu den Atomen, daß die Asymmetrieparameter von π - und σ -MOs stark voneinander abweichen. Diese Annahme wird durch die meisten bisher publizierten Messungen der Asymmetrieparameter bei He I-Anregung gestützt ^{11c,46,48}. Man kann daher die π - und σ -Ionisierungen als ein Beispiel dafür betrachten, daß die in unserem Ansatz implizierte Konstanz der Asymmetrieparameter nicht erfüllt ist.

5.3. Bandenintensitäten als Zuordnungskriterium

Zur Lösung von Zuordnungsproblemen in der Photoelektronenspektroskopie bietet sich nunmehr als zusätzliche Methode der Vergleich von berechneten und gemessenen Bandenintensitäten an, wobei in der Beurteilung der numerischen Ergebnisse die Grenzen unseres theoretischen Ansatzes berücksichtigt werden müssen. Aufgrund der bisherigen Diskussionen scheinen vor allem die Intensitätsverschiebungen beim Übergang von He I- zu He II-Anregung ein nützliches Zuordnungskriterium zu liefern: Besonders bei überwiegenden Einzentreneffekten können die experimentellen Verschiebungen eng mit der Elektronendichteverteilung in den zugehörigen MOs verknüpft werden (vgl. Abschnitt 5.2.1.). Wir wollen im folgenden die Brauchbarkeit von Intensitätsüberlegungen bei Zuordnungsfragen anhand dreier Beispiele demonstrieren:

In den teilweise bereits diskutierten Spektren der Dreiringe Cyclopropan (I), Oxiran (II) und Thiiran (III) treten bei Ionisierungspotentialen zwischen 15 eV und 18 eV jeweils zwei Ban-

denmaxima (5) (6) auf (vgl. Abb.6 und 8), die um etwa 1eV voneinander entfernt liegen. Nach der von mehreren ab initio-Rechnungen ^{61,81-84} vorhergesagten Orbitalsequenz sollte Bande (5) dem internen σ -MO (Symmetrie $2a_1'$ (I) bzw. $3a_1$ (II,III)) und Bande (6) einem σ CH-bindenden MO (Symmetrie $1a_2''$ (I) bzw. $1b_1$ (II,III)) entsprechen. Andererseits ist unseren Rechnungen zufolge der Photoionisierungsquerschnitt des internen σ -MOs im He I-Bereich stets niedriger als der des σ CH-bindenden MOs, im He II-Bereich dagegen stets höher. Beim Übergang von He I- zu He II-Anregung steigt das berechnete Verhältnis der beiden Photoionisierungsquerschnitte wegen des starken Zweizentreneffekts beim internen σ -MO (vgl. Abschnitt 5.2.2.) von 0.26 (I), 0.34 (II), 0.24 (III) auf 1.51 (I), 1.17 (II), 1.22 (III). Demnach sollte Bande (6), die beim Übergang zum He II-Spektrum jeweils stark an Intensität gewinnt, dem internen σ -MO zugeordnet werden, und Bande (5) dem σ CH-bindenden MO. Offensichtlich ist in dem besprochenen Fall die von den Bandenintensitäten hergeleitete Zuordnung der ab initio-Orbitalsequenz entgegengesetzt. Da die experimentellen Ionisierungspotentiale nahe beieinander liegen und die experimentellen Intensitätsverschiebungen sehr drastisch sind (vgl. Abb. 6 und 8), schlagen wir vor, der auf den Intensitätsüberlegungen beruhenden Zuordnung zu folgen. Dies impliziert eine teilweise Revision ¹⁰ der ursprünglichen Zuordnung ⁶¹ für die He I-Spektren von Cyclopropan und Oxiran.

Die He I- und He II-Spektren von Dimethyläther (vgl. Abb. 9) deuten auf eine gute Korrelation zwischen den beobachteten In-

tensitätsverschiebungen und der Population c_{02p}^2 der 2p-AOs von Sauerstoff im ionisierten MO: Die Banden (3) (4), die den $3b_2^-$ - und $1a_2^-$ -MOs entsprechen (CNDO/2: $c_{02p}^2 = 0.18$ bzw. 0.00), verlieren beim Übergang zu He II-Anregung stark an Intensität gegenüber den Banden (1) (2) und der Doppelbande (5), welche den $2b_1^-$ -, $4a_1^-$ -, $2b_2^-$ - und $1b_1^-$ -MOs zuzuordnen sind (CNDO/2: $c_{02p}^2 = 0.65, 0.47, 0.30$ bzw. 0.33). Ausgehend von dieser Korrelation, sollte wegen der unterschiedlichen Elektronendichte am Sauerstoffatom das $3b_2^-$ -MO (Bande bei 13.43 eV) als σ -CH-bindend und das $2b_2^-$ -MO (Bande bei 16.5 eV) als σ -CO-bindend klassifiziert werden, und nicht umgekehrt wie in der ursprünglichen Zuordnung⁶⁰. Diese Revision steht im Einklang mit der Interpretation des He I-Spektrums von Methanol, bei der das tiefliegende Signal bei 17.62 eV dem σ -CO-bindenden MO zugeordnet wird⁸⁵.

In den Photoelektronenspektren mehrerer Phosphorinderivate ist die oberste Bande einem $b_1 \pi$ -MO zugeschrieben worden, was im Vergleich zu den homologen Pyridinsystemen eine Umkehr der π -Orbitalsequenz impliziert^{86,87}. Die Deutung des kürzlich beschriebenen He I-Spektrums von unsubstituiertem Phosphorin⁸⁸ folgt dieser Zuordnung, wobei die erste Bande bei 9.2 eV dem $2b_1 \pi$ -MO (hohe 3p-Population an Phosphor) und die Doppelbande bei 9.8/10.0 eV dem $1a_2 \pi$ -MO (Knoten an Phosphor) und dem $7a_1 \sigma$ -MO (einsames Elektronenpaar an Phosphor) zugeordnet werden. Diese Interpretation sollte sich durch die Messung der Intensitätsverschiebungen zwischen dem He I- und He II-Spektrum überprüfen.

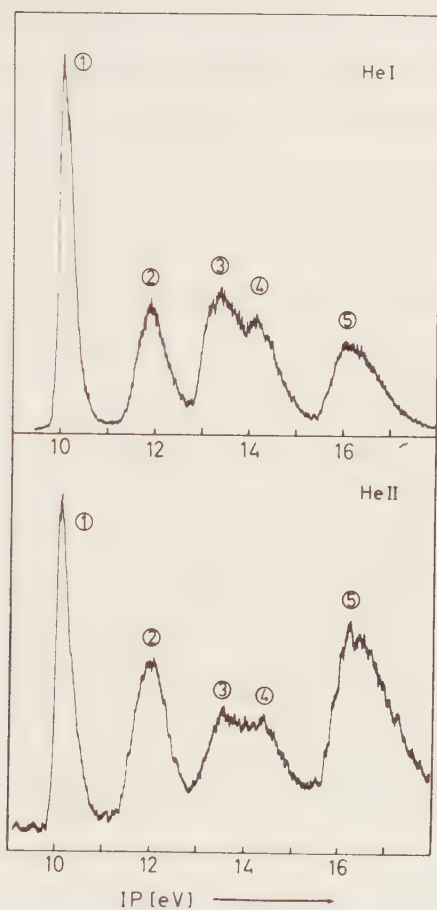


Abb. 9 He I- und He II-Spektrum von Dimethyläther.

fen lassen. Da uns das unsubstituierte Phosphorin nicht zugänglich ist, geben wir lediglich die Verschiebungen an, die unsere Theorie aufgrund der Einzentreneffekte der 3p-Elektronen am Phosphor vorhersagt: Wenn die postulierte Sequenzumkehr der π -MOs wirklich vorliegt, sollte beim Übergang zu He II-Anregung

die erste Bande relativ zur Doppelbande etwas an Intensität verlieren. Wenn dagegen die erste Bande dem $1a_2 \pi$ -MO entspricht (keine Sequenzumkehr), wird ihre Intensität im He II-Spektrum beträchtlich anwachsen.

5.4. Grenzen und Weiterentwicklung der Methode

Bereits an mehreren Stellen der bisherigen Diskussion sind die Grenzen unseres Ansatzes deutlich hervorgetreten, so z.B. bei der Einführung einer semiempirischen Korrektur für die σ pp-Kombinationen (vgl. Abschnitt 2.3.3.), bei der Winkelverteilung der Photoelektronen (vgl. Abschnitt 4.1.) und bei der teilweise unbefriedigenden Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Ergebnissen, insbesondere im Bereich niedriger Photoelektronenenergien (vgl. Abschnitt 4.2.) und im Fall der π - und σ -Ionisierungen (vgl. Abschnitt 5.2.3.). Im folgenden sollen zwei weitere Unzulänglichkeiten unserer Theorie kurz besprochen werden:

Die bisher nicht betrachteten Absolutwerte für die berechneten Photoionisierungsquerschnitte sind für He I-Anregung meist um den Faktor 2 bis 10 kleiner als die gemessenen ^{13b} Photoionisierungsquerschnitte, für He II-Anregung dagegen meist etwas größer als die Meßwerte. In unseren Rechnungen steigt daher der Absolutwert für den Photoionisierungsquerschnitt eines Moleküls beim Übergang von He I- zu He II-Anregung oft leicht an, während er in den Messungen in der Regel um mehr als den Faktor 2 abfällt ^{89,90}.

Quantitative Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment treten auch bei den Relativwerten für die Photoionisierungsquerschnitte von MOs auf, die vorwiegend von Einzentreneffekten beeinflusst werden: So sind zwar in Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im He I-Bereich die Bandenintensitäten für einsame Elektronenpaare an Sauerstoff und Fluor und im He II-Bereich die Bandenintensitäten für einsame Elektronenpaare an Schwefel jeweils niedriger als für die übrigen MOs, jedoch wird bei der Rechnung die beobachtete Intensitätserniedrigung im ersten Fall überschätzt und im zweiten Fall unterschätzt (vgl. Tab. 3). Eine Analyse der Energieabhängigkeit der betreffenden AO-Übergangsmomente zeigt (vgl. Abb. 3), daß man in diesen und ähnlichen Fällen eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Ergebnissen erhielte, wenn die Photoelektronenenergien jeweils etwas höher als ihre tatsächlichen Werte wären. Dieser semiempirische Befund kann mit der Wirkung des elektrostatischen Potentials des zurückbleibenden Kations auf das Photoelektron verknüpft werden, die in unserem Ansatz vernachlässigt wird (vgl. Abschnitt 2.1.): Die anziehenden Wechselwirkungen werden die ebene Welle des Photoelektrons in der Weise verzerren, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Photoelektrons in der Nähe des Kations erhöht wird. Aufgrund dieser Verzerrung ^{11d} zeigt das Photoelektron eine niedrigere "effektive" Wellenlänge (höhere "effektive" kinetische Energie) in dem räumlichen Bereich nahe des Kations, aus dem die Übergangsmomente M_{fn}^n (7) die größten Beiträge beziehen.

Aus dem letzten Beispiel ist klar ersichtlich, daß sich die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment durch die starken Vereinfachungen erklären lassen, die in unserem theoretischen Ansatz enthalten sind (vgl. Abschnitt 2.1.), insbesondere durch die Näherung der ebenen Welle für den Endzustand. Statt die theoretischen Ergebnisse durch weitere semiempirische Korrekturen an die Meßwerte besser anzupassen, erscheint es lohnender, den theoretischen Ansatz selbst zu verfeinern. Hierbei sollte in erster Linie die Näherung der ebenen Welle durch eine andere Beschreibung des Endzustands ersetzt werden:

In der Literatur ist am Beispiel des Wasserstoffatoms^{11d} gezeigt, daß bereits durch eine Orthogonalisierung der ebenen Welle bezüglich der besetzten Ausgangsorbitale die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Photoelektron und dem zurückbleibenden Kation näherungsweise berücksichtigt wird. Alternativ kann man den Endzustand durch molekulare COULOMB-Wellen darstellen^{26,27,31,32}, die einer Linearkombination von modifizierten Wasserstoffeigenfunktionen für positive Energieeigenwerte entsprechen, wobei die Phasenverschiebungen der COULOMB-Wellen in der Quantendefektmethode⁹¹ durch einen semiempirischen Parameter ausgedrückt werden.

Die verfeinerten Wellenfunktionen für den Endzustand liefern besonders im Bereich niedriger Photoelektronenenergien und hinsichtlich der Winkelverteilung der Photoelektronen bessere Ergebnisse als die ebenen Wellen. Dies zeigt sich beispiels-

weise bei Untersuchungen der obersten π -Ionisierung von Anthracen³⁰ und Äthylen^{11d,33} mit orthogonalisierten ebenen Wellen und bei Berechnungen am Stickstoffmolekül^{25,26} mit COULOMB-Wellen. Allerdings deuten gerade die theoretischen Ergebnisse für das Stickstoffmolekül darauf hin, daß auch mit den zur Zeit verfügbaren verfeinerten Verfahren keine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erzielen ist: In Tabelle 5 sind für He I- und He II-Anregung die mit Hilfe von COULOMB-Wellen berechneten²⁶ Werte (th_1) für die relativen Photoionisierungsquerschnitte σ_n der einzelnen MOs und für den absoluten Photoionisierungsquerschnitt σ_{abs}^* des Moleküls* zusammengestellt; außerdem sind noch unsere berechneten (th_2) und gemessenen (exp) Werte (vgl. Tab. 3) sowie die publizierten⁸⁹ Meßwerte für den absoluten Photoionisierungsquerschnitt σ_{abs} des Stickstoffmoleküls angegeben.

Tabelle 5 Relative und absolute Photoionisierungsquerschnitte für das Stickstoffmolekül

	He I-Anregung			He II-Anregung		
	th_1	th_2	exp	th_1	th_2	exp
σ_1 (IP 15.60 eV)	55	67	64 ± 3	38	42	58 ± 4
σ_2 (IP 16.98 eV)	100	100	100	100	100	100
σ_3 (IP 18.78 eV)	92	23	11 ± 3	77	42	25 ± 3
$\sigma_{abs}/10^{-18} \text{ cm}^2$	62	3	23	80	15	12

* σ_{abs} ist die Summe der absoluten Photoionisierungsquerschnitte für die einzelnen MOs.

Zur Weiterentwicklung unserer Methode erscheint es nahe-
liegend, im ersten Schritt die ebenen Wellen bezüglich der
besetzten Ausgangsorbitale zu orthogonalisieren und mit den
erhaltenen Funktionen einen modifizierten Formalismus zur Be-
rechnung der Photoionisierungsquerschnitte herzuleiten. In-
wieweit dieser wesentlich aufwendigere Formalismus verbesserte
Ergebnisse liefert, läßt sich angesichts der auch bei den
verfeinerten Verfahren beobachteten Unzulänglichkeiten (vgl.
Tab. 5) im allgemeinen nicht vorhersagen, sondern nur durch
einen Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Wer-
ten überprüfen.

6. Zusammenfassung

Auf der Grundlage gewisser Näherungen (zeitabhängige Störungstheorie, Dipol-, BORN-OPPENHEIMER- und Orbital-Approximation, KOOPMANS' Theorem, Beschreibung des Ausgangszustands durch ein LCAO-SCF-MO und des Endzustands durch eine ebene Welle) wurde ein theoretisches Verfahren entwickelt, das die Berechnung der Photoionisierungsquerschnitte beliebiger Valenz-MOs von Molekülen gestattet, die aus Atomen der ersten drei Reihen des Periodensystems bestehen. Im Rahmen unseres Ansatzes setzt sich der Photoionisierungsquerschnitt jeweils aus Einzentrenbeiträgen der Elektronendichte an den einzelnen Atomen und aus Zweizentrenbeiträgen der Elektronendichte in den einzelnen Bindungen zusammen. Seine Energieabhängigkeit läßt sich qualitativ mit dem Konzept der Überlappung erklären, demzufolge der Photoionisierungsquerschnitt mit zunehmender Überlappung zwischen dem Ausgangsorbital und der ebenen Welle des freien Photoelektrons ansteigt.

Beim Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den gemessenen relativen Bandenintensitäten in Photoelektronenspektren stellt man fest, daß unser Verfahren vor allem die Intensitätsverschiebungen beim Übergang von He I- zu He II-Anregung befriedigend wiedergibt. So wird beispielsweise für typische organische Moleküle die Intensitätszunahme der Banden von einsamen 2p-Elektronenpaaren und die Intensitätsabnahme der Banden von einsamen 3p-Elektronenpaaren beim Übergang zum He II-Spektrum richtig vorhergesagt. Allgemein kann man mit dem entwickelten

Verfahren aus den beobachteten Intensitätsverschiebungen Rückschlüsse auf die Elektronendichteverteilung in den betreffenden MOs ziehen. Die Methode ist somit als zusätzliches Zuordnungskriterium in der Photoelektronenspektroskopie brauchbar, was sich anhand der Spektren der gesättigten Dreiringe, des Dimethyläthers und des Phosphorins demonstrieren läßt.

Die auftretenden Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment sind oft auf die Näherung der ebenen Welle für das freie Photoelektron zurückzuführen. Bei einer Weiterentwicklung des Verfahrens sollte man daher zunächst verfeinerte Wellenfunktionen für den Endzustand einsetzen.

7. Literaturverzeichnis

- 1) D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker und C.R.Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London, 1970
- 2) C.R.Brundle und M.B.Robin, in: F.Nachod und G.Zuckerman (Herausgeber), Determination of Organic Structures by Physical Methods, Bd. 3, Academic Press, New York, 1971, S. 1-71
- 3) S.D.Worley, Chem.Rev. 71, 297 (1971)
- 4) N.Knöpfel, T.Olbricht und A.Schweig, Chemie in unserer Zeit 5, 65 (1971)
- 5) P.A.Cox und A.F.Orchard, Chem.Phys.Lett. 7, 273 (1970)
- 6) P.A.Cox, S.Evans und A.F.Orchard, Chem.Phys.Lett. 13, 386 (1972)
- 7) C.R.Brundle, M.B.Robin und G.R.Jones, J.Chem.Phys. 52, 3383 (1970)
- 8) C.R.Brundle, M.B.Robin und H.Basch, J.Chem.Phys. 53, 2196 (1970)
- 9) C.R.Brundle, N.A.Kuebler, M.B.Robin und H.Basch, Inorg.Chem. 11, 20 (1972)
- 10) S.Evans, P.J.Joachim, A.F.Orchard und D.W.Turner, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 9, 41 (1972)
- 11) D.A.Shirley (Herausgeber), Electron Spectroscopy, North-Holland, Amsterdam, 1972 (Proc.Int.Conf. at Asilomar, 1971)
 - (a) W.C.Price, A.W.Potts und D.G.Streets, S. 187-198
 - (b) F.A.Grimm, S. 199-206
 - (c) T.A.Carlson, G.E.McGuire, A.E.Jonas, K.L.Cheng, C.P.Anderson, C.C.Lu und B.P.Pullen, S. 207-231
 - (d) L.L.Lonr, S. 245-258
 - (e) U.Gelius, S. 311-334
 - (f) M.B.Robin, N.A.Kuebler und C.R.Brundle, S. 351-378

- 12) L.D.Landau und E.M.Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 3: Quantenmechanik, 3.Aufl., Akademie-Verlag, Berlin, 1967, S. 143-155
- 13) G.V.Marr, Photoionization Processes in Gases, Academic Press, London, 1967 (a) S. 19-26 (b) S. 165-192
- 14) H.A.Bethe und E.E.Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Academic Press, New York, 1957, S. 295-322
- 15) I.G.Kaplan und A.P.Markin, Opt.Spectrosc. 24, 475 (1968); 25, 275 (1968)
- 16) H.C.Tuckwell, J.Quant.Spectr.Rad.Transfer 10, 653 (1970)
- 17) T.Koopmans, Physica 1, 104 (1934)
- 18) M.J.S.Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1969
- 19) J.A.Pople und D.L.Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, 1970
- 20) D.R.Bates, U.Öpik und G.Potts, Proc.Phys.Soc.London A 66, 1113 (1953)
- 21) H.D.Cohen und U.Fano, Phys.Rev. 150, 30 (1966)
- 22) D.R.Bates und U.Öpik, J.Phys.B: At.Mol.Phys. 1, 543 (1968)
- 23) M.S.Borisov und S.I.Vetchinkin, Opt.Spectrosc. 30, 226 (1971)
- 24) M.S.Flannery und U.Öpik, Proc.Phys.Soc.London 86, 491 (1965)
- 25) B.Schneider und R.S.Berry, Phys.Rev. 182, 141 (1969)
- 26) H.C.Tuckwell, J.Phys.B: At.Mol.Phys. 3, 293 (1970)
- 27) H.C.Tuckwell, J.Quant.Spectr.Rad.Transfer 11, 391 (1971)
- 28) A.Dalgarno, Proc.Phys.Soc.London A 65, 663 (1952)
- 29) S.Basu, Theoret.Chim.Acta 3, 238 (1965)
- 30) R.D.Sharma, J.Chem.Phys. 46, 2841 (1967)

- 31) J.P.Hernandez, Phys.Rev. 167, 108 (1968)
- 32) P.M.Johnson und S.A.Rice, J.Chem.Phys. 49, 2734 (1968)
- 33) L.L.Lohr und M.B.Robin, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7241 (1970)
- 34) W.Thiel, Diplomarbeit, Marburg, 1971
- 35) W.E.Duncanson und C.A.Coulson, Proc.Phys.Soc.London 60, 175 (1948)
- 36) W.Gröbner und N.Hofreiter, Integraltafel, Springer-Verlag, wien
 - (a) Erster Teil: Unbestimmte Integrale, 4.Aufl., 1965
 - (b) Zweiter Teil: Bestimmte Integrale, 3.Aufl., 1961
- 37) P.A.M.Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, 4.Aufl., Oxford University Press, London, 1958, S. 89-97
- 38) I.R.Epstein und W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 53, 4418 (1970)
- 39) I.R.Epstein, J.Chem.Phys. 53, 4425 (1970)
- 40) I.G.Kaplan und A.P.Markin, Sov.Phys.Dokl. 14, 36 (1969)
- 41) D.W.Turner, Proc.Roy.Soc. A 307, 15 (1968)
- 42) J.N.A.Ridyard, Perkin-Elmer Ltd., persönliche Mitteilung
- 43) O.Klemperer, Electron Optics, Cambridge University Press, London, 1953, S. 414
- 44) J.W.McGowan, D.A.Vroom und A.R.Comeaux, J.Chem.Phys. 51, 5626 (1969)
- 45) T.A.Carlson und A.E.Jonas, J.Chem.Phys. 55, 4913 (1971)
- 46) T.A.Carlson und C.P.Anderson, Chem.Phys.Lett. 10, 561 (1971)
- 47) T.A.Carlson und G.E.McGuire, J.Electron Spectrosc. 1, 209 (1973)
- 48) J.A.Kinsinger und J.W.Taylor, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 10, 445 (1973)

- 48) J. Cooper und S. A. Jurek, *J. Inorg. Phys.*, 45, 441 (1966), 49, 4261 (1968)
- 49) J. G. Teller, R. S. Berry und S. J. Dalton, *Phys. Rev.*, 176, 62 (1968)
- 50) A. J. Sucklingham, S. J. Orr und J. M. Sichel, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 268, 147 (1973)
- 51) J. M. Sichel, *Molec. Phys.*, 18, 95 (1970)
- 52) S. H. Lin, *Can. J. Phys.*, 46, 2719 (1968)
- 53) J. W. Cooper und S. T. Manson, *Phys. Rev.*, 177, 157 (1969)
- 54) J. J. Frost, C. A. McDowell und D. A. Vroom, *Proc. Roy. Soc. A* 245, 566 (1967)
- 55) J. A. R. Samson und R. G. Cairns, *Phys. Rev.*, 173, 80 (1968)
- 56) J. A. R. Samson und J. L. Gardner, *J. Opt. Soc. Am.*, 62, 669 (1971)
- 57) A. A. Fotts und A. J. Frite, *Proc. Roy. Soc. A* 313, 165, 185 (1971)
- 58) S. J. Derrick, L. Isenack, D. Edwards, S. - J. Jonsson und E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 6, 161, 177, 191, 203 (1971)
- 59) S. Jurek und R. A. Jurek, *J. Chem. Phys.*, 55, 281 (1971)
- 60) H. Basch, M. S. Robin, A. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, *J. Chem. Phys.*, 51, 52 (1969)
- 61) S. Jurek, M. S. Robin und A. A. Kuebler, *J. Inorg. Chem. Soc.*, 48, 1466 (1972)
- 62) A. J. Blake und J. H. Carver, *J. Chem. Phys.*, 47, 1088 (1967)
- 63) J. L. Danr, A. J. Blake, J. H. Carver, J. L. Gardner und V. Kumar, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* 14, 59 (1972)
- 64) J. J. Frost, C. A. McDowell und D. A. Vroom, *J. Chem. Phys.*, 46, 4265 (1967)
- 65) S. Evans und A. F. Orchard, *Inorg. Chim. Acta* 5, 51 (1971)

- 67) J.A.R.Samson, J.L.Gardner und J.E.Mentall, persönliche Mitteilung
- 68) S.Cradock, J.Chem.Phys. 55, 123 (1971)
- 69) C.R.Brundle, M.B.Robin, N.A.Kuebler und H.Basch, J.Amer. Chem.Soc. 94, 1451 (1972)
- 70) J.P.Maier und D.W.Turner, J.C.S.Faraday II 68, 711 (1972)
- 71) H.Basch, J.W.Moskowitz, C.Hollister und D.Hankin, J.Chem. Phys. 55, 1922 (1971)
- 72) C.R.Brundle, G.R.Jones und H.Basch, J.Chem.Phys. 55, 1098 (1971)
- 73) C.R.Brundle und G.R.Jones, J.C.S.Faraday II 68, 959 (1972)
- 74) C.Baker und D.W.Turner, Proc.Roy.Soc. A 308, 19 (1968)
- 75) H.J.Haink, E.Heilbronner, V.Hornung und E.Kloster-Jensen, Helv.Chim.Acta 53, 1073 (1970)
- 76) E.Heilbronner, V.Hornung und K.A.Muszkat, Helv.Chim.Acta 53, 347 (1970)
- 77) A.D.Walsh, Nature 159, 167, 712 (1947)
- 78) C.A.Coulson und W.E.Moffitt, Phil.Mag. 40, 1 (1949)
- 79) L.Åsbrink, O.Edquist, E.Lindholm und L.E.Selin, Chem.Phys. Lett. 5, 192 (1970)
- 80) J.Momigny, C.Foffart und L.D.'Or, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 1, 53 (1968)
- 81) E.Kochanski und J.M.Lehn, Theoret.Chim.Acta 14, 281 (1969)
- 82) R.Bonaccorsi, E.Scrocco und J.Tomasi, J.Chem.Phys. 52, 5270 (1970)
- 83) O.P.Strausz, R.K.Gosavi, A.S.Denes und I.G.Csizmadia, Theoret.Chim.Acta 26, 367 (1972)

- 84) I.Absar, L.J.Schaad und J.R.Van Wazer, Theoret.Chim.Acta 29, 173 (1973)
- 85) M.B.Robin und N.A.Kuebler, J.Electron Spectrosc. 1, 13 (1972)
- 86) H.Oehling, W.Schäfer und A.Schweig, Angew.Chem. 83, 723 (1971)
- 87) W.Schäfer, A.Schweig, F.Bickelhaupt und H.Vermeer, Angew. Chem. 84, 993 (1972)
- 88) C.Batich, E.Heilbronner, V.Hornung, A.J.Ashe III, D.T.Clark, U.T.Cobley, D.Kilcast und I.Scanlan, J.Amer.Chem.Soc. 95, 928 (1973)
- 89) R.E.Huffman, Can.J.Chem. 47, 1823 (1969)
- 90) R.B.Cairns, H.Harrison und R.I.Schoen, J.Chem.Phys. 55, 4886 (1971)
- 91) M.J.Seaton, Monthl.Not.Roy.Astron.Soc. 118, 504 (1958)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Armin Schweig, bin ich für das interessante Thema und für seine wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit dankbar.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Peter Dechant für den Einbau des elektronischen Integrators, Herrn Dipl.-Chem. Werner Schnäfer für die Unterstützung bei der Aufnahme der Spektren sowie der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Lebenslauf

Walter Thiel, geboren am 7.3.1949 in Treysa (Hessen)

1955 - 1959 Besuch der Volksschule in Dittershausen und
 Rommershausen

1959 - 1966 Besuch des Schwalmgymnasiums Treysa

4.11. 1966 Abitur im neusprachlichen Zweig des Schwalm-
 gymnasiums

15.11. 1966 Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-
 Universität Marburg

13.11. 1968 Vordiplomprüfung in Chemie an der Philipps-
 Universität

15.12. 1970 Hauptdiplomprüfung in Chemie an der Philipps-
 Universität

Anschließend Diplomarbeit in der Gruppe von
Prof. Dr. A. Schweig, "Photoionisierungsquer-
schnitte linearer Moleküle"

2. 9. 1971 Diplom in Chemie

1.10. 1971 Beginn der Doktorarbeit

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Dehnicke, Dimroth, Eberhard, Försterling, Kirmse,
Kuhn, Mahr, Nöth, Pfeil, Reicardt, Ringsdorf, Schäfer, Schmid,
Schmidt, Schweig, Seelig, Walchner.

